
Nitrogenação a Plasma da Fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e Obtenção de Ímãs do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ com Sn Depositado Quimicamente

Roberto Câmara de Araújo

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Gama

Banca Examinadora: Prof. Dr. Sérgio Gama – IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso – IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra – IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Francisco de Assis Olímpio Cabral – DFTE/UFRN

Prof. Dr. César Canesin Colucci – DFI/UEM

Prof. Dr. Fernando Landgraf (Suplente) – IPT

Prof. Dr. Carlos Alberto Ribeiro (Suplente) – IFGW/UNICAMP

**Tese apresentada ao Instituto de Física *Gleb Wataghin*
para obtenção do Título de Doutor em Ciências**

Área: Física da Matéria Condensada – Materiais Magnéticos

Campinas, UNICAMP, 2000.

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

Ar15n **Araújo, Roberto Câmara de.**
 Nitrogenação a plasma da fase Sm₂Fe₁₇ e obtenção
 De ímas permanentes de Sm₂Fe₁₇N₃ com SN depositado
 quimicamente / Roberto Câmara de Araújo. –
 Campinas, SP : [s.n.], 2000.

Orientador: Sérgio Gama.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Ímas permanentes. 2. Ímas. 3. Nitretos.
4. Plasma (Gases ionizados). 5. Materiais magnéticos.
6. Compostos intermetálicos. I. Gama, Sérgio.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física
“Gleb Wataghin”. III. Título.

*Dedico esse trabalho com muito amor à minha filha
querida, Priscila.*

Agradecimentos

Gostaria de registrar meus sinceros agradecimentos ao Sérgio Gama, que atuou não só como orientador mas também como verdadeiro amigo durante toda a realização deste trabalho. A você Sérgio, muitíssimo obrigado.

Uma vez que falei de amizade, aproveito para agradecer a outras pessoas que me acompanharam nesse período de tese e que continuam amigos: Edival que sempre atrasava na hora do almoço, Ivair, Juraci que espero que sempre lembre da música plagiada para ele, a Raquel, Marcão, Claudio, Cleber, Kleber, Esmet, Alexandre Urbano com toda a sua didática, Fábio (Fabito) e Juliano, por todas as discussões, brincadeiras, etc. Em especial gostaria de agradecer ao grande amigo Adelino (Meu Rei), o teimoso, por todo o apoio e amizade que fica para sempre, só peço a ele que não comente sobre um “vazio” que fica no laboratório.

Quero agradecer também àquelas pessoas que prestaram um valioso apoio técnico para realização deste trabalho, em especial gostaria de citar a Cleusa (Cleusinha), Célia (Celinha), Carmem (Minha Deusa), Walter, Orival, Sales e Alfredo, que ajudaram também na convivência feliz na Unicamp.

Meu muito obrigado também as pessoas que me ajudaram indiretamente, e que conviveram comigo durante o tempo que morei em Campinas, pessoas essas que se tornaram bastante amigas. Expresso também aqui meu agradecimento a Carla pelo apoio, dedicação e companheirismo sempre presentes.

Sei que existem outras pessoas, se alguém gostaria de ser citado e não o foi, peço perdão, no entanto este fato não diminui a importância das mesmas.

Meus sinceros agradecimentos a Edileide pelo apoio durante um valioso tempo de minha vida e sua grande amizade, agradeço muito por ter me dado uma filha tão querida. E agradeço a você, Priscila, por existir e lhe dedico esse trabalho.

Por fim, agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, por todo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho são apresentados resultados acerca da nitrogação a plasma d. c. da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, bem como resultados da obtenção de ímãs permanentes do nitreto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ aglutinados com Sn depositado quimicamente (bonded-magnet). Apresenta-se também a construção da câmara de plasma d. c. usada no trabalho.

Para nitrogação a plasma da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ foi usada uma mistura de H_2 e N_2 , os nitretos foram obtidos a uma temperatura de 400°C , pressão de 5 Torr e tempo de 5 horas, e a composição da mistura foi variada de 10 a 90 % de H_2 . Esses nitretos foram caracterizados com Análise Termomagnética (ATM), Difratomia de Raios X (DRX), Metalografia Ótica, Microsonda Eletrônica e Espectroscopia Mössbauer. Os resultados mostram que, para atmosfera composta de até 40% de H_2 , obtém-se os seguintes nitretos: $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_8$, $\text{Sm}_4\text{Fe}_{12}\text{N}_{11}$ e $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. Quando a composição da atmosfera é superior a 50% de H_2 há apenas a formação do nitreto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ e o aparecimento de Ferro livre.

Para fabricação dos ímãs permanentes foi usado o nitreto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ obtido a partir de pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ nitrogenado em forno resistivo em atmosfera de N_2 a 400°C (Sistema Sieverts). Uma camada de Sn foi depositada sobre os grãos do nitreto usando um processo químico em meio aquoso. Os ímãs aglutinados com Sn foram orientados, prensados e sinterizados a plasma a 250°C usando atmosfera de H_2 e Ar e caracterizados com DRX, Microscopia Eletrônica de Varredura e Medidas de Magnetização. Os resultados indicam que a quantidade de Sn depositado é muito pequena, evitando a formação de fases indesejáveis. Não se observa a formação de óxido nas amostras, o que indica que a sinterização por plasma é eficiente para remover o O_2 . Os ímãs obtidos apresentaram boas propriedades magnéticas.

Abstract

In this work we present the results about dc plasma nitrogenation of the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ phase, as well as the preparation of permanent magnets using $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ bonded with chemically deposited Sn (bonded-magnet). We also present the construction of the dc plasma chamber employed in this work.

The plasma nitrogenation was performed using a mixture of H_2 and N_2 at a temperature of 400°C , pressure of 5 Torr and process time of 5 hours. The plasma composition was changed from 10% to 90% of H_2 . Those nitrides were characterized by Thermomagnetic Analysis (TMA), X-Ray diffractometry (XRD), Optical metallography, Scanning Electron Microprobe and Mössbauer spectroscopy. The results show the formation of the nitrides $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_8$, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{11}$, and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, for a H_2 concentration below 40%. If the hydrogen concentration is equal or higher than 50%, it is observed only the formation of the nitride $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ and of pure Fe.

To produce the permanent magnets we used the nitride $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ obtained from $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ powder nitrogenated in a resistive oven with nitrogen atmosphere and at temperature of 400°C (Sieverts system). A layer of Sn was deposited on the nitride grains using a chemical process in an aqueous solution. The magnets were oriented, pressed and plasma sintered in an atmosphere of H_2 and Ar at 250°C , and then characterized by XRD, scanning electron microprobe and magnetic measurements. The results indicate that the amount of deposited Sn is very small, so avoiding the formation of undesirable phases. We did not observe oxidation in our samples, indicating that the sintering process was efficient in removing O_2 . The obtained magnets presented excellent magnetic properties.

Sumário

CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2	5
METODOLOGIA E OBJETIVO DO TRABALHO.....	5
CAPÍTULO 3	7
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 EVOLUÇÃO DOS ÍMÃS PERMANENTES.....	7
3.2 - COMPOSTOS $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ E SEUS NITRETOS	13
3.3 - OBTENÇÃO DA FASE $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ E SEU NITRETO.....	18
3.3.1 – Obtenção da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	18
3.3.2 – Nitrogenação da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	18
3.4 - ÍMÃS PERMANENTES DE $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$	20
3.5 - OUTROS MATERIAIS.....	24
CAPÍTULO 4	27
MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE	27
4.1 - ANÁLISE TERMOMAGNÉTICA (A T M)	27
4.2 - METALOGRAFIA ÓTICA	28
4.3 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	28
4.4 - ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	29
4.5 - MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO	29
4.6 - NITROGENAÇÃO – SISTEMA SIEVERTS.....	29
4.7 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE OXIGÊNIO E HIDROGÊNIO NO PÓ DE $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	31
4.8 - OBTENÇÃO DE AMOSTRA DA FASE $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	35
4.9 - CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA OBTIDA NO FORNO DE RÁDIO FREQUÊNCIA.....	36
4.9.1 - Caracterização e Análise Após Moagem.....	36
4.10 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA NITROGENAÇÃO.....	38
4.11 - MICROENCAPSULAMENTO DOS NITRETOS $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$	38

4.11.1	- A Técnica de deposição de Camadas Metálicas.....	38
4.11.2	- Microencapsulamento dos Nitretos $Fe_{17}Sm_2N_3$	39
4.11.3	- Procedimentos para Revestimento dos Compostos $Sm_2Fe_{17}N_x$	40
4.12	- TRATAMENTO A PLASMA DO PÓ $Sm_2Fe_{17}N_3$ REVESTIDO COM ESTANHO.	42
4.13	- PREPARAÇÃO DE AMOSTRA PARA MEDIDAS MAGNÉTICAS	42
CAPÍTULO 5		45
SISTEMA DE NITROGENAÇÃO A PLASMA D. C.		45
5.1	– INTRODUÇÃO	45
5.2	– PROCESSO E EQUIPAMENTO DE NITROGENAÇÃO	47
5.3	- MODELAMENTO DA NITROGENAÇÃO IÔNICA.	48
5.4	- SISTEMA DE NITROGENAÇÃO A PLASMA D. C. DO GPCM.	49
5.4.1	- Sistema Original da Câmara de Plasma.....	50
5.4.2	- Operação e Resultados Obtidos com o Sistema Original.....	51
5.4.3	- Sistema Atual da Câmara de Plasma.....	53
5.4.4	- Operação do Novo Sistema.	58
5.4.5	- Caracterização do Novo Sistema.	58
5.4.6	- Resultados e Conclusões	61
CAPÍTULO 6		65
NITROGENAÇÃO A PLASMA DA FASE Sm_2Fe_{17}		65
CAPÍTULO 7		81
ÍMÃS DE $Sm_2Fe_{17}N_3$ REVESTIDOS COM SN		81
CAPÍTULO 8		87
CONCLUSÕES		87
8.1	FASE Sm_2Fe_{17} NITROGENADA A PLASMA D. C.	87
8.2	ÍMÃS AGLUTINADOS COM SN DEPOSITADO QUIMICAMENTE	87
8.3	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	88
CAPÍTULO 9		89
REFERÊNCIAS		89

Sumário de Figuras

Figura 3.1: Evolução dos ímãs permanentes (adaptado de [9, 5])	8
Figura 3.2: Estrutura $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ para os compostos $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ e seus nitretos com $\text{TR} = \text{Ce}$ a Tb	14
Figura 3.3: Estrutura $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ para os compostos $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ e seus nitretos com $\text{TR} = \text{Dy}$ a Lu	14
Figura 3.4: Fluxograma do processo para obtenção de grãos de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ com alta coercividade.....	21
Figura 4.1: Diagrama esquemático do equipamento de Sieverts.	30
Figura 4.2: Medidas de ATM de um pó $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, na primeira medida (curvas em vermelho)- observamos a reação com o Hidrogênio e Oxigênio, a mesma reação não é observada na medida seguinte (curvas em preto).....	33
Figura 4.3: Difratoograma de raios X de um pó $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ antes de aquecido (a) e de um pó após aquecido.....	34
Figura 4.4: Medidas de ATM de uma amostra de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ obtida no forno de RF.	37
Figura 4.5: Difratoograma de raios X da amostra $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ obtida no forno de RF:.....	37
Figura 5.1: Sistema Típico de Nitrogenação a Plasma.....	47
Figura 5.2: Diagrama esquemático do sistema original da câmara de plasma.....	50
Figura 5. 3: Difratoograma do Fe-N (radiação Fe- $K\alpha$).....	52
Figura 5.4: Flange inferior da câmara de plasma.	54
Figura 5.5: Diagrama esquemático do sistema atual da câmara de plasma.	55
Figura 5.6: Esquema de blindagem do plasma.....	56
Figura 5. 7: Relação entre corrente e Temperatura para a câmara de plasma.....	59
Figura 5.8: Difratoograma de raios X para a amostra #1.	61
Figura 5.9: Difratoograma de raios X para a amostra #2.	62
Figura 5.10: Micrografia do Ferro nitretado (amostra #1)	62
Figura 5.11: Medida de ATM para a amostra de Ferro nitretada (amostra #2).	63

Figura 6.1: ATM da amostra Sm10H.....	66
Figura 6.2: Difratoograma de raios X da amostra Sm10H.....	67
Figura 6.3: Difratoograma de raios X da fase Sm ₂ Fe ₁₇ , para comparação.....	68
Figura 6.4: ATM para a amostra Sm20H.....	69
Figura 6.5: ATM para a amostra Sm30H.....	69
Figura 6.6: Difratoograma de raios X da amostra Sm20H.....	70
Figura 6.7: Difratoograma de raios X da amostra Sm30H.....	70
Figura 6.8: ATM para amostra Sm40H.....	71
Figura 6.9: Difratoograma de raios X da amostra Sm40H.....	72
Figura 6.10: ATM para a amostra Sm50H.....	73
Figura 6.11: Difratoograma de raios X da amostra Sm50H.....	73
Figura 6.12: ATM para a amostra Sm60H.....	74
Figura 6.13: Difratoograma de raios X para a amostra Sm60H.....	75
Figura 6. 14 TMA Sm70H, Sm80H, Sm90H	75
Figura 6. 15 DRX para Sm70H, Sm80H, Sm90H.....	76
Figura 6.16: Micrografia da amostra Sm40H (500X).	76
Figura 6.17: Espectro Mössbauer, à temperatura ambiente, da amostra de Sm ₂ Fe ₁₇ nitrogenada por plasma.....	78
Figura 6. 18 Área espectral de cada fase das amostras versus quantidade de H ₂	79
Figura 7.1: Difratoograma do pó Sm ₂ Fe ₁₇ N ₃ /Sn e tratado a plasma.	81
Figura 7.2 ATM do pó Sm ₂ Fe ₁₇ N ₃ /Sn e tratado a plasma.	82
Figura 7.3: Resultados de difração de raios X para um ímã permanente de Sm ₂ Fe ₁₇ N ₃ aglutinado com Sn, a incidência do feixe é perpendicular à direção de orientação do ímã.	83
Figura 7.4: Curva de magnetização de um ímã de Sm ₂ Fe ₁₇ N ₃ aglutinado com Sn depositado quimicamente.....	84
Figura 7.5: Produto energia máximo para o ímã Sm ₂ Fe ₁₇ N ₃ revestido com Sn.	85
Figura 7.6: Imagens de elétrons secundários de um pó Sm ₂ Fe ₁₇ N ₃ com Sn depositado quimicamente.....	86
Figura 7.7: Detalhe de um filete de Sn entre dois grãos de nitreto.	86

Sumário de Tabelas

Tabela 4.1: Teores de Oxigênio e Hidrogênio presentes no pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	32
Tabela 4.2: Composição da Solução para Estanagem.	40
Tabela 6.1: Composição da mistura para nitrogação a plasma da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	65
Tabela 6. 2: Resultados de Medidas de Microsonda para os compostos de $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ nitretados a plasma.	77
Tabela 6. 3: Parâmetros hiperfinos e percentagens relativas das fases da amostra $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ nitrogenada por plasma.....	79

INTRODUÇÃO

Podemos dizer que o grande avanço tecnológico alcançado pela sociedade nos últimos tempos fez com que os Ímãs Permanentes se tornassem cada vez mais importantes. Em particular, com o desenvolvimento da computação nesta última década, observamos que os ímãs se tornaram cada vez mais utilizados, visto que em todo computador produzido existe pelo menos um dispositivo deste.

Outro grande exemplo da aplicação de ímãs permanentes é no automóvel. Na década de 50, um carro possuía apenas dois ímãs permanentes (um no alto-falante e outro no velocímetro), ao passo que um carro produzido hoje chega a sair da fábrica com até vinte e cinco ímãs, utilizados principalmente na automação de tarefas mecânicas, dependendo dos opcionais adquiridos. Nos automóveis atuais os ímãs são empregados em velocímetros, limpadores de pára-brisa, controladores de emissão, medidores de nível, etc.

Porém, não é apenas nessas duas áreas que temos aplicação de ímãs permanentes, pois como o ímã permanente é um dispositivo passivo capaz de gerar e manter um campo magnético, essa característica o torna útil em uma gama de aplicações, e não só na área de dispositivos para computador ou automóveis. Eles são empregados como peça fundamental para o funcionamento dos mais diversos tipos de aparelhos, como sensores, telefones, gravadores, equipamentos biomédicos, de automação de escritório, industriais, de teste e diagnóstico médico, etc.. Como pode ser visto, os ímãs permanentes são amplamente usados na sociedade moderna.

Apesar dos muitos tipos ímãs permanentes já descobertos, apenas quatro tipos são de uso predominante atualmente: Alnico, Ferritas, Samário - Cobalto e Neodímio – Ferro – Boro, sendo os dois últimos tipos conhecidos como ímãs de Terras Raras – Metal de Transição (TR-MT).

Cada um possui determinadas características, tais como propriedades magnéticas e custo, que o torna mais conveniente para determinada aplicação.

O uso de ímãs permanentes pelo homem cresce no ritmo do desenvolvimento tecnológico. Nos últimos anos só tem aumentado a sua utilização em ramos industriais de grande importância econômica. Para termos uma idéia do aumento da importância econômica dos ímãs permanentes, basta observar que, em 1955, foram produzidas 12.000 toneladas de ímãs, o que equivalia a um valor de cem milhões de dólares, dividido entre Alnicos e Ferritas [1, 2].

Em 1985, quando já temos aplicações com ímãs de TR-MT, essa produção já havia aumentado para 180.000 toneladas, com valor estimado em um bilhão de dólares, divididos entre Ferritas (67%), TR-MT (13%), Alnicos e outros (20%). Podemos ver que, em 1985, as Ferritas dominavam o mercado, isso devido às suas boas propriedades magnéticas e baixo custo [3].

Em 1990, o volume de recursos envolvidos na produção de ímãs permanentes chega a dois bilhões de dólares, o mercado sendo ainda dominado pelas Ferritas (59%), seguidas pelo TR-Fe-B (18%), TR-Co (12%), Alnicos e outros (11%). Em 1994, temos um crescimento nessa área que alcança os 3,2 bilhões de dólares com a seguinte distribuição: Ferritas (56%), TR-Fe-B (25%), TR-Co (13%) Alnicos e outros (6%) [3].

Como podemos ver nos dados acima, os ímãs TR-Co e TR-Fe-B vêm conquistando, a cada dia, mais espaço no mercado mundial. Isto se deve ao grande desenvolvimento de pesquisas nessa área, que levaram à descoberta do Nd-Fe-B e à melhorias na fabricação dos ímãs permanentes. Um exemplo são melhorias obtidas através da técnica de ímãs aglutinados (“Bonded Magnets”), que consiste em misturar o pó do material magnético com um polímero para preparar o ímã permanente, o que, além de baratear muito a produção, pois dispensa o uso de altas temperaturas, oferece grande facilidade na obtenção da forma final do ímã. Projeções bastante otimistas prevêem que, em poucos anos, os ímãs de TR-Co e TR-Fe-B devem ultrapassar o faturamento das Ferritas [4].

Apesar do grande mercado já conquistado por esses ímãs de TR-Co e TR-Fe-B, muitas pesquisas são feitas para se obter outros materiais que venham a substituir e/ou ganhar espaço entre os materiais já existentes, uma vez que temos algumas limitações técnicas e econômicas que impedem o aumento da área de aplicação dos ímãs à base de TR-Co e TR-Fe-B.

No caso dos ímãs de Sm-Co, podemos citar como limitação o custo bastante elevado desse material, tendo em vista que o Sm e o Co são matérias-primas de alto custo, inviabilizando economicamente uma ampla aplicação desses ímãs [5].

Quanto aos ímãs à base de TR-Fe-B, temos como principal representante ímãs a base de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Apesar do custo relativamente baixo desse material, a acentuada degradação das propriedades magnéticas do material a temperaturas acima de 150°C limita muito a sua aplicação em motores industriais e automóveis [6].

Mais detalhes desses e outros materiais serão dados no capítulo 2.

A descoberta, em 1983, das excelentes propriedades magnéticas do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ para aplicação em ímãs permanentes impulsionou estudos visando o desenvolvimento de compostos à base de TR-Fe. Isso levou à descoberta, em 1990, por J. M. D. Coey e colaboradores [7], de um novo material que viesse a ser viável economicamente e tecnicamente. Esse resultado promoveu um grande impulso nas pesquisas de materiais para aplicação em ímãs permanentes.

No trabalho de 1990, Coey apresenta as excelentes propriedades magnéticas do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. Nesse sistema, o Nitrogênio difunde-se na matriz do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e ocupa sítios intersticiais da rede. Esse Nitrogênio transforma o composto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, que apresenta uma modesta magnetização de saturação (M_s), anisotropia planar e baixa temperatura de Curie ($T_c = 130^\circ\text{C}$), num nitreto ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$) com M_s comparável à apresentada pelo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, uma anisotropia uniaxial e um espetacular aumento na T_c (passando a 460°C). Essas são três propriedades requeridas para se obter um excelente ímã. Dos dados acima podemos dizer que o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ se apresenta como um material competitivo com o $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ para aplicação nessa área tecnológica.

Um problema, do ponto de vista econômico, apontado no nitreto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, é o uso do Sm, tornando o custo do material um pouco elevado. Pesquisas mostram, porém, que pode haver uma substituição de até 50% de Sm por Mischmetal (MM) no composto sem perdas consideráveis nas propriedades magnéticas [12].

Embora o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ apresente excelentes propriedades para fabricação de ímãs permanentes, há um grande impecilho tecnológico a enfrentar, que é o fato do nitreto ser metaestável, de forma que, se é aquecido acima de 550°C , decompõe-se em nitreto de Sm (SmN) e Fe livre, sendo esses últimos materiais não adequados para fabricação de ímãs permanentes. Essa característica impede que seja utilizada a sinterização do pó na manufatura do ímã à base desse nitreto.

No entanto, usando técnicas de síntese mecânica (mechanical alloying) e sinterização por explosão (“explosion-sintered”) tem sido obtidos bons ímãs a base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$; no entanto essas técnicas não são viáveis industrialmente.

Uma outra técnica bastante usada em laboratório, e que tem dado excelentes resultados para a obtenção de ímãs desse nitreto, é a aglutinação com um metal de baixo ponto de fusão (“metal bonded”), na qual os metais usados podem ser Zn, Sn, Al, In. Contudo, a quantidade de metal tem que ser razoável (cerca de 15% em peso) para que o ímã permanente possua resistência mecânica, o que leva a uma certa diminuição na densidade de energia dos ímãs [8].

METODOLOGIA E OBJETIVO DO TRABALHO

Neste trabalho apresentamos resultados de estudos feitos em ímãs permanentes à base do nitreto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. Esses ímãs foram obtidos usando a técnica de aglutinação com metal (“metal-bonded”). Porém, de uma forma completamente inédita para a área, o metal usado foi o Estanho (Sn) e no nosso caso ele foi agregado ao material por meio de um processo químico em meio aquoso. Os ímãs preparados foram caracterizados quanto ao seu campo coercivo (H_c), magnetização de saturação (M_s) e formação de outras fases com Sn, bem como foi analisada a eficiência de método químico na deposição de Sn.

Esses ímãs obtidos foram sinterizados a plasma d. c., em uma câmara de plasma construída por nós. Como decorrência dessa nova técnica de sinterização para esse material, resolvemos estudar a nitrogação do composto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ pela técnica de plasma d. c. cujos resultados também são aqui apresentados.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Evolução dos Ímãs Permanentes.

Apesar do homem usar ímãs permanentes há muito tempo, esses eram ímãs naturais. Os primeiros desses dispositivos produzidos pelo homem surgiram já no final do século passado com o avanço das pesquisas científicas na área, a partir das quais foram surgindo, muito lentamente no início, novos materiais para a obtenção de melhores ímãs permanentes [9].

No campo de pesquisa de ímãs permanentes, podemos dividir as propriedades que tornam um material viável para aplicação nessa área em dois grupos: propriedades intrínsecas e extrínsecas. As primeiras são aquelas relacionadas à estrutura e composição da fase magnética principal e são independentes da microestrutura do ímã. As propriedades intrínsecas mais importantes para o desenvolvimento de ímãs de alta qualidade são: alta temperatura de Curie (T_c), alta magnetização de saturação (M_s) e alto campo de anisotropia magnetocristalina (B_a).

As propriedades extrínsecas são aquelas criticamente dependentes da microestrutura, processamento e alinhamento magnético, e as mais importantes são: indução ou magnetização remanente (B_r) e campo coercivo (H_c). Uma fase magnética com alta magnetização e alta anisotropia magnetocristalina é uma condição necessária, porém não suficiente, para garantir a obtenção de um ímã com alta remanência e alta coercividade [9,5].

A fim de termos uma idéia da evolução dos ímãs permanentes, apresentamos na Figura 3.1 a evolução cronológica dos mesmos desde o final do século passado até os dias atuais. Essa evolução é medida pelo Produto Energia máximo ou densidade de energia do ímã $(BH)_{max}$, que é o parâmetro mais usado na classificação desses dispositivos. Esse parâmetro fornece a quantidade

de energia máxima por unidade de volume que pode ser colocada no ímã permanente, colocada no ímã no momento da orientação dos grãos do material por um campo magnético [1, 5, 9].

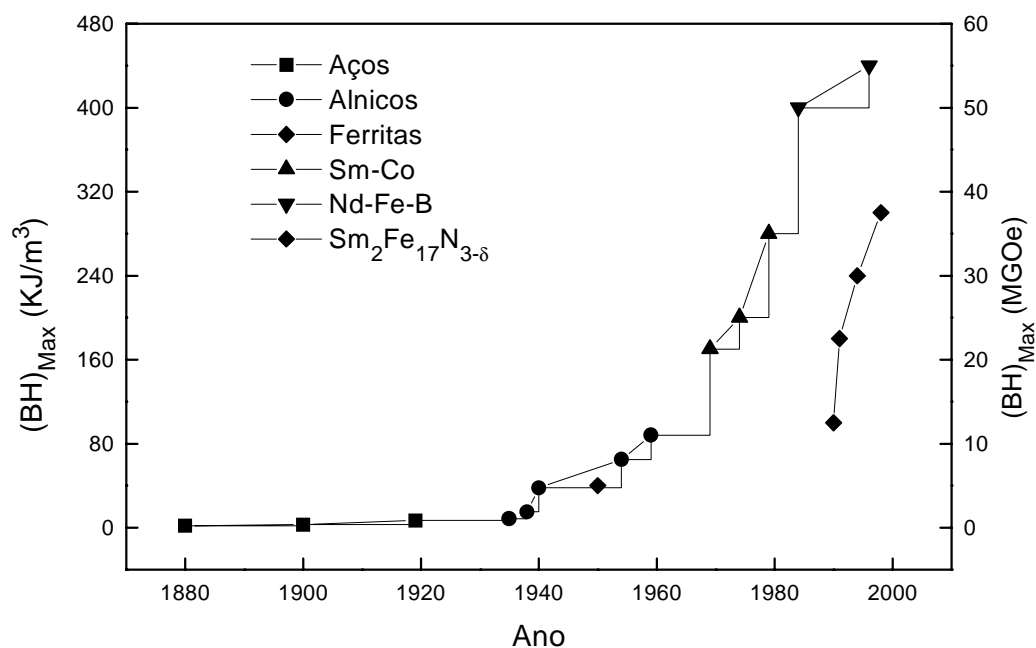


Figura 3.1: Evolução dos ímãs permanentes (adaptado de [9, 5])

Observando a Figura 3.1, notamos que o desenvolvimento dos materiais para aplicação em ímãs permanentes começou com os aços-carbono e aços-carbono com Tungstênio e/ou Cobalto. Nos aços-carbono, os defeitos estruturais e/ou a presença de uma segunda fase servem de obstáculo ao movimento das paredes de domínios, levando o material a apresentar boas propriedades magnéticas para a aplicação em ímãs permanentes [9, 5].

No caso dos aços temperados com Tungstênio e Cobalto, há um aumento na coercitividade também devido à inibição do movimento das paredes de domínios, causada por uma transformação martensítica, que está associada à dispersão dos átomos de carbono no material; ímãs permanentes baseados nesse material têm $(BH)_{\max}$ até 90 KJ/m^3 [9].

Posteriormente, foi desenvolvida uma família de ligas à base de Fe, Al, Ni e Co e pequenas quantidades de Cu e outros metais. Essas ligas são conhecidas como ALNICOS. Os Alnicos podem ser produzidos por fundição ou por metalurgia do pó. Devido a certas facilidades na fabricação e às boas propriedades magnéticas, foi possível a aplicação de ímãs permanentes desse material em motores elétricos. Os Alnicos são caracterizados pela alta remanência e baixa coercividade. Nessas ligas, a dureza magnética é proporcionada por uma anisotropia de forma. A grande maioria dos Alnicos são baseados em compostos que possuem estrutura cristalina cúbica, que, devido à sua alta simetria, apresentam uma baixa anisotropia magnetocristalina. Os ímãs permanentes produzidos com Alnicos apresentam um $(BH)_{\max}$ da ordem de 100 KJ/m^3 [9, 5].

Uma vez observado pelos pesquisadores que as propriedades magnéticas podiam ser melhoradas a partir da estrutura do material usado, foram desenvolvidas pesquisas nessa direção que levaram ao desenvolvimento, por volta de 1950, de materiais magnéticos duros baseados na anisotropia de forma dos grãos do material. Os primeiros materiais dessa classe foram a Ferrita de Bário ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) e a Ferrita de Estrôncio ($\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$). Essas duas Ferritas possuem estrutura hexagonal e uma razoável anisotropia magnetocristalina. Apesar de apresentarem uma coercividade bem superior à dos Alnicos, as Ferritas possuem uma baixa remanência, pois sua magnetização de saturação é limitada pelo acoplamento antiparalelo de parte dos momentos de Fe. Desta forma, o $(BH)_{\max}$ apresentado por esse material é de apenas 40 KJ/m^3 , porém ainda hoje esses materiais têm uma grande importância econômica, pois ainda dominam o mercado, como visto na introdução [9, 5].

As pesquisas para o desenvolvimento das Ferritas fez despertar para o fato de que a anisotropia magnetocristalina é uma variável importante para a coercividade do material, podendo desempenhar um papel bem mais importante que a anisotropia de forma. Isto levou à descoberta de materiais que apresentam estruturas cristalinas hexagonais, tetragonais ou trigonais com valores de anisotropia magnetocristalina bem elevadas em ligas do tipo Terra Rara – Metal de Transição (TR-MT).

No ano de 1967, Strnat e Hoffer [12] descobriram que os compostos YCo_5 apresentam um campo de anisotropia de $\mu_0 H_a = 13 \text{ T}$, o que era um campo muito elevado em relação aos materiais descobertos até então. Isto levou a muitas pesquisas na época objetivando a obtenção de

uma nova classe de materiais magnéticos baseados em TRCo_5 . Essas pesquisas levaram à descoberta da fase SmCo_5 , que apresenta um $\mu_0 H_a = 35 \text{ T}$, cerca de 20 vezes maior que o campo de anisotropia das Ferritas [9].

Após estas descobertas, foram estudadas várias ligas à base de TR-MT, pois observou-se que nesses sistemas os átomos de TR são os responsáveis pela anisotropia magnetocristalina e os átomos do MT contribuem para o alto valor de magnetização.

Do ponto de vista da aplicação de ímãs permanentes, e portanto do ponto de vista comercial, as únicas classes de ligas importantes do sistema TR-MT foram as ligas à base de Sm-Co, havendo, porém, um longo e difícil desenvolvimento da tecnologia para obtenção de ímãs dessas ligas. Em 1969, Buschow et al [13] obtiveram um magneto de SmCo_5 com $(BH)_{\text{max}}$ de 160 KJ/m^3 , usando um processo de compactação isoestática combinada com deformação uniaxial, com pressão da ordem de 20 Kbar, o que leva à obtenção de um corpo com máxima densidade. Foi também apresentado por Dos [14] um processo industrial de densificação por pressão e sinterização para obtenção de ímãs de SmCo_5 . Em 1970, Martin e Beng [15, 1] descreveram um processo de sinterização por fase líquida que parte de uma mistura hiperestequiométrica mais SmCo_7 . Essa fase apresenta uma baixa anisotropia magnetocristalina e a sinterização dessa mistura leva à obtenção da fase SmCo_5 . Em 1974, Cech [16] obtém ímãs de SmCo_5 partindo do pó de óxido de Sm e carbonato de Co. O cálcio reduz o óxido de Sm, levando ao composto SmCo_5 , tornando a produção mais barata, pois não parte do Sm puro, que é mais caro. Este processo é conhecido por redução calciotérmica, que consiste na redução dos metais de TR, na presença de metais de transição, ambos em forma de pó, empregando-se o cálcio como agente redutor. O controle das proporções dos reagentes permite a obtenção da liga na composição desejada [5].

Como na maioria dos intermetálicos TR-MT no TRCo_5 , todos os momentos do Co se acoplam ferromagneticamente, o que faz com que a magnetização desse intermetálico supere muito a magnetização das Ferritas. Em particular no SmCo_7 a alta concentração de Co leva a um aumento ainda maior na M_s e consequentemente maior $(BH)_{\text{max}}$ alcançado. Em relação ao SmCo_5 a anisotropia do SmCo_7 é menor, porém, com a adição de Fe e Zr e o uso de adequados tratamentos térmicos, é possível desenvolver uma alta coercividade no SmCo_7 [1, 5].

Nos ímãs permanentes à base de SmCo_5 a reversão magnética ocorre pela nucleação e crescimento de domínios em grãos individuais. No entanto, os grãos de SmCo_5 apresentam contornos com boas propriedades de ancoramento, e isto impede o movimento das paredes de domínios no material todo. Esse material apresenta também baixa densidade de defeitos microestruturais nos grãos, o que facilita a magnetização e dificulta o surgimento de domínios reversos [5].

Além de um grande campo de anisotropia e alta magnetização de saturação, os ímãs de SmCo_5 apresentam uma grande estabilidade térmica, pois possuem uma T_C de 780°C , o que fez com que esses ímãs fossem amplamente usados [5].

No entanto, Sm e Co, por serem materiais estratégicos, são matérias-primas bastante caras, de forma que a aplicação desses ímãs em alguns casos é economicamente inviável. Este problema levou a muitas pesquisas, na década de 70, com o intuito de encontrar outros compostos que fossem viáveis economicamente para a produção de ímãs. Por isso, foi dada uma atenção especial a compostos à base de Fe, uma vez que já era sabido que num composto tipo TR-MT os átomos de TR também contribuem para a magnetização total, sendo que apenas Pr, Sm e Nd apresentam acoplamento ferromagnético com a rede do MT [5, 16].

O resultado dessas pesquisas foi a obtenção de ligas à base de Nd-Fe-B, em especial o composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, que apresentam excelentes propriedades magnéticas para aplicação em ímãs permanentes. Em 1983, foi anunciado, independentemente, pela *Sumitomo Special Metals*, do Japão, e pela *General Motors*, dos USA, a obtenção de um ímã permanente que apresenta um $(BH)_{\text{max}}$ de 280 KJ/m^3 . Este ímã tem como fase majoritária o composto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. O processo de obtenção desse composto é muito semelhante ao processo de obtenção do SmCo_5 . Em 1984, Croat et al [18], da *General Motors*, apresentaram resultados da produção de ímãs à base de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ usando a técnica de resfriamento rápido (“Melt-spining”), produzindo fitas finas com grãos extremamente pequenos da fase. Essas fitas são processadas na forma de ímãs aglutinados, em que se usa uma resina como ligante.

Os dois processos mais importantes do ponto de vista metalúrgico para obtenção da liga ternária Nd-Fe-B são a fusão e a redução calciotérmica, porém, comercialmente a técnica da fusão é a mais usada [19, 6].

Os ímãs permanentes à base de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ possuem excelentes propriedades magnéticas devido à formação de uma fase paramagnética que envolve os grãos da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Esta fase paramagnética é formada durante a sinterização por fase líquida e dificulta a nucleação e crescimento de domínios reversos, efeitos que deterioram as propriedades magnéticas do ímã [6].

Atualmente os ímãs à base de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ podem apresentar $(\text{BH})_{\text{max}}$ de até 350 KJ/m^3 e um custo muito baixo em relação aos ímãs de Sm-Co, chegando a custar metade do preço. No entanto, os ímãs de Nd-Fe-B apresentam baixa estabilidade térmica, pois como sua T_C é de 350°C suas propriedades magnéticas duras decrescem rapidamente com o aumento da temperatura, problema que limita muito a aplicação de ímãs de Nd-Fe-B em temperaturas altas [6].

Por esta e outras razões, a procura de novos materiais do tipo TR-MT ricos em Fe continua, mesmo após a descoberta do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Porém, essas buscas foram guiadas por alguns princípios, tais como:

O composto tem de ter alta Temperatura de Curie (T_C) e deve ser rico em Fe para ter uma alta magnetização de saturação (M_S). A estrutura cristalina deve originar alta anisotropia magnetocristalina, o que leva a estruturas de baixa simetria tipo hexagonal, tetragonal ou romboédrica. A terra rara usada deve ser leve, para induzir uma anisotropia magnetocristalina e aumentar a magnetização de saturação e acoplar ferromagneticamente com a rede do Ferro.

Em 1990, Coey e Sun [7] publicaram resultados de pesquisa em compostos binários do tipo $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ e seus nitretos. Nesse artigo eles mostram as excelentes propriedades magnéticas do nitreto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$, que se apresenta como um grande candidato a aplicação em ímãs permanentes. Existe também requerimento de registro de patente por Iriama et al. para uso do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ com Nitrogênio, Hidrogênio e Oxigênio na fabricação de ímãs permanentes [20, 21, 22].

3.2 - Compostos $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ e seus nitretos

Os intermetálicos $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$, apresentam uma estrutura cristalina romboédrica tipo $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, quando $\text{TR} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ e Tb (Terras Raras leves), a célula unitária dessa estrutura é mostrada na Figura 3.2, e hexagonal tipo $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, quando $\text{TR} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ e Lu (Terras Raras pesada), na Figura 3.3 é mostrada a célula unitária. Porém, quando $\text{TR} = \text{Y}, \text{Gd}$ ou Tb podemos ter os dois tipos de estruturas.

As propriedades magnéticas desses compostos fazem com que eles não sejam atrativos para aplicação em ímãs permanentes, pois todos os compostos da série possuem baixas T_C 's, e relativamente baixa magnetização de saturação, além de apresentarem o tipo de anisotropia magnetocristalina planar. As baixas T_C 's e M_S 's desses compostos, mesmo apresentando grande quantidade de Fe, é atribuída à pequena distância entre os átomos de Fe que formam uma espécie de haltere no sítio 6e ($\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$) ou 4f ($\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$), isto leva a um fraco acoplamento de troca, devido a uma componente negativa e uma pequena componente positiva para a integral de troca entre os átomos de Ferro [23]. Cálculos de estrutura eletrônica mostram que a interação de troca é de longo alcance, para todos os sítios [24]. A anisotropia magnetocristalina planar deve-se à rede de Fe, que apresenta anisotropia planar.

Na Tabela 3.1 apresentamos as propriedades magnéticas e estruturais de alguns compostos $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ e seus nitretos.

Submetendo qualquer um dos compostos $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ a tratamentos térmicos com $T = 350$ a 500°C , sob pressão ou fluxo de Nitrogênio, há uma absorção do gás pela matriz 2:17. Esse Nitrogênio absorvido entra intersticialmente na rede ocupando os sítios 9e ($\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$) ou 6h ($\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$), formando os nitretos $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$, com $\delta = 0$ quando todos os sítios intersticiais estão ocupados por átomos de Nitrogênio. O efeito desse átomo intersticial é causar um aumento de 6 a 7% no volume da célula unitária, provocando um grande aumento na T_C e M_S em toda a série, como, por exemplo, no caso do nitreto de Sm ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.8}$), em que a T_C passa de 116°C para 470°C , enquanto a M_S passa de 116 emu/g para 154.5 emu/g, como pode ser visto na Tabela 3.1 [25].

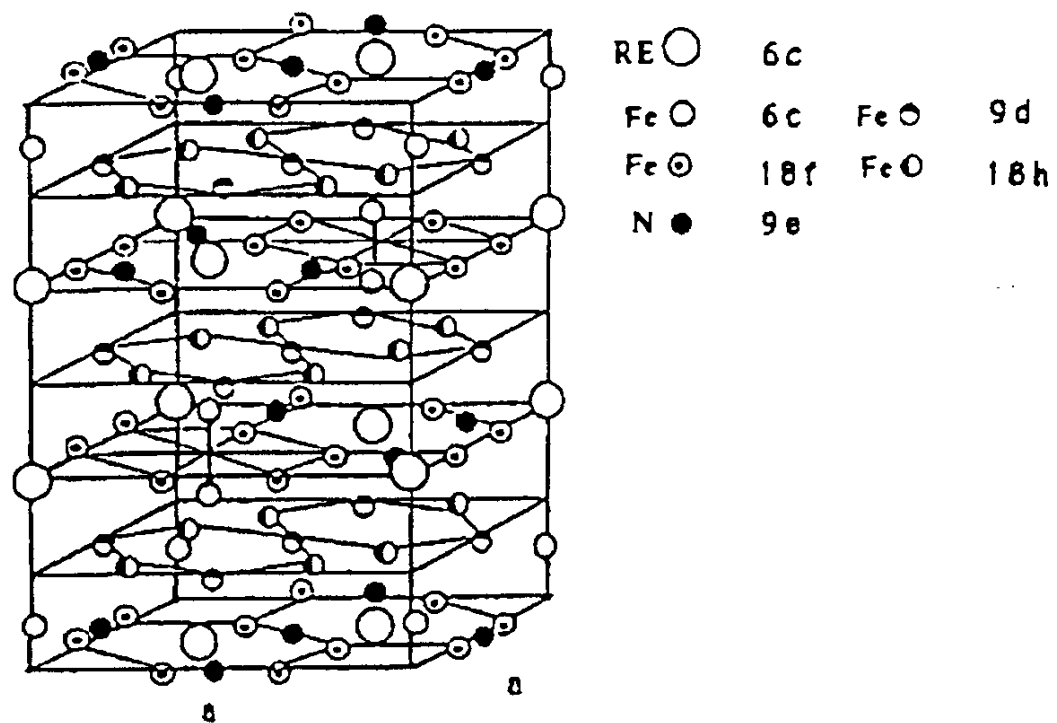


Figura 3.2: Estrutura $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ para os compostos $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ e seus nitretos com $\text{TR} = \text{Ce}$ a Tb .

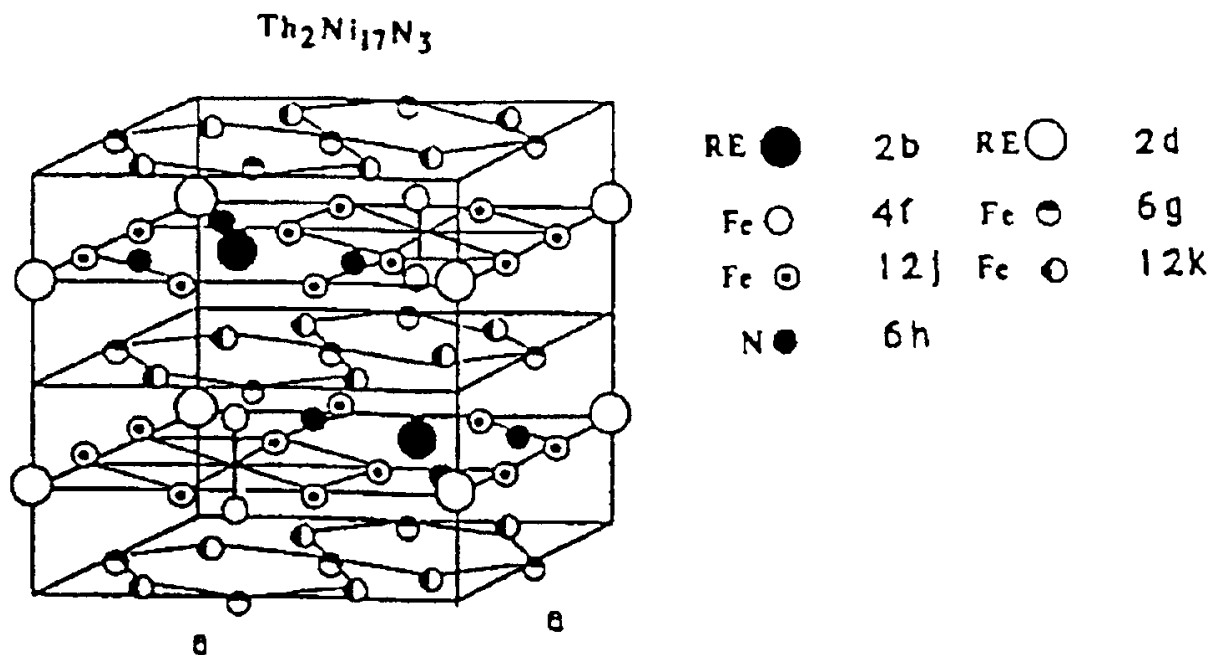


Figura 3.3: Estrutura $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ para os compostos $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ e seus nitretos com $\text{TR} = \text{Dy}$ a Lu .

Tabela 3.1: Propriedades Magnéticas e Estruturais de alguns compostos TR_2Fe_{17} e seus nitretos compilados da referencia [7].

Composto	Estrutura	Volume (\AA^3)	T_C ($^{\circ}\text{C}$)	M_S (emu/g)	Anisotropia
Nd_2Fe_{17}	Th_2Zn_{17}	793.6	57	120	Planar
$Nd_2Fe_{17}N_{2..3}$	Th_2Zn_{17}	845.5	467	164.9	Planar
Sm_2Fe_{17}	Th_2Zn_{17}	788.1	116	116	Planar
$Sm_2Fe_{17}N_{2..8}$	Th_2Zn_{17}	838.2	480	154.5	<u>Uniaxial</u>
Hol_2Fe_{17}	Th_2Ni_{17}	513.0	54	88.5	Planar
$Ho_2Fe_{17}N_{2..9}$	Th_2Ni_{17}	544.0	436	162.1	Planar
Er_2Fe_{17}	Th_2Ni_{17}	510.3	23	65.5	Planar
$Er_2Fe_{17}N_{2..7}$	Th_2Ni_{17}	543.0	425	104.7	Planar

A descoberta dessas excelentes propriedades magnéticas dos nitretos fez com que muitos pesquisadores voltassem sua atenção para a caracterização dos mesmos, o que levou a um grande volume de publicações relativas a esses compostos. A seguir apresentamos alguns resultados publicados.

Li and Morrish [26], usando espectroscopia Mössbauer, mediram a variação de campos magnéticos hiperfinos com a variação da temperatura, o que permitiu calcular as integrais de troca (J_{ij}) para pares Fe-Fe no Sm_2Fe_{17} e $Sm_2Fe_{17}N_3$. Eles notaram que o valor -201 K para os sítios 6c-6c no Sm_2Fe_{17} cresce para -49 K no nitreto, e o valor -20 K para os sítios 9d-18f cresce para 39 K. Para outros pares, a integral permanece positiva e sempre maior para os nitretos. Este efeito é macroscopicamente manifestado pelo alto valor da temperatura de Curie dos nitretos, pois nesse caso a integral de troca dos primeiros vizinhos é determinada, principalmente, pela distância Fe-Fe, que sofreu um crescimento devido ao aumento do volume da célula unitária do composto original [24, 27].

O crescimento, à temperatura ambiente, da magnetização espontânea no nitreto pode ser atribuído principalmente ao crescimento da T_C , uma vez que há um crescimento de apenas 10% na M_S quando medida a 4 K; apesar de o momento do Fe crescer cerca de 20%, a expansão volumétrica reduz o momento líquido total por unidade de volume, causando um efeito na magnetização [17].

O efeito do Nitrogênio nos diferentes sítios foi estudado por difração de nêutrons [28] e espectroscopia Mössbauer [29] e por cálculos estruturais [30, 40]. Esses estudos mostram que o efeito químico da hibridização dos orbitais Fe-N tem que ser distinguido do efeito da dilatação da rede, pois a interação Fe-N provoca um crescimento nos momentos de forma unitária, enquanto que a expansão provoca uma redução no momento do Fe nos sítios com N₂ vizinho (18f e 18h, Th₂Zn₁₇). Os cálculos mostram que há um crescimento no momento de sítios mais distantes (6c e 9d) [32]. Cálculos para o Y₂Fe₁₇ e Y₂Fe₁₇N_{2.7} usando aproximações esféricas [31], levaram às mesmas conclusões. Os cálculos mostram resultados para o momento do Fe com erro menor que 10% dos obtidos por medidas de difração de nêutrons [34, 35].

Em toda a série dos nitretos TR₂Fe₁₇N_{3-δ} somente para TR = Sm é que há uma mudança na anisotropia magnetocristalina à temperatura ambiente. A transformação no Sm₂Fe₁₇N_{3-δ} é dramática, a anisotropia planar torna-se fortemente uniaxial quando o intermetálico Sm₂Fe₁₇ absorve Nitrogênio: observa-se que o nitreto Sm₂Fe₁₇N_{3-δ} apresenta uma constante de anisotropia K_{1R} = 8,6 MJ/m³, quase duas vezes o valor registrado no Nd₂Fe₁₄B. Essa mudança de tipo de anisotropia é devida ao campo eletrostático criado pelo triângulo de átomos intersticiais de N₂, nas vizinhanças dos átomos de Sm, ver Figura 3.12. Isto leva a uma constante de campo cristalino negativa para o nitreto com Sm, com valor de A₂₀ = - 333 K a₀⁻² [36].

Podemos entender a mudança provocada pelo Nitrogênio no campo cristalino da seguinte forma: o termo principal de anisotropia pode ser escrito como [5],

$$K_{1R} = - \alpha_J < r_{4f}^2 > A_{20} < O_{20} >$$

onde A₂₀ é a constante de campo cristalino de segunda ordem, O₂₀ é o operador de Stevens de segunda ordem e α_J é o coeficiente de Stevens de segunda ordem. O sinal de K_{1R} depende da forma do orbital 4f do átomo de terra rara (prolato ou oblato); isso é refletido no sinal do coeficiente de Stevens α_J. Como α_J para o Samário é da ordem de 4x10⁻², a grande anisotropia magnetocristalina para o Sm₂Fe₁₇N_{3-δ} é devida ao efeito combinado da camada 4f de Sm (prolato), do campo cristalino negativo do nitrogênio e da coordenação no plano do sítio intersticial 9e [37].

Nenhum dos outros átomos de TR com orbital 4f prolatado (Er, Tm, Yb) tem uma interação forte de campo cristalino para vencer a anisotropia planar da subrede de Fe que possui $K_{\text{Fe}} = -1,3 \text{ MJ/m}^3$.

Algumas melhorias ainda podem ser obtidas nos ímãs permanentes de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, substituindo parcialmente o Fe pelo Co. Com essa substituição, obtém-se um campo de anisotropia de até 27,7 T para o $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x)\text{N}_{3-\delta}$ com $x = 0,2$, e um leve crescimento na magnetização de saturação [38], sendo que a T_C cresce de 480°C para 560°C . A substituição do Sm por outras TR's enfraquece a anisotropia magnetocristalina, porém, para o caso do Nd, um leve crescimento na M_S é registrado, e substituindo na mesma liga Fe por Co, observa-se um aumento na anisotropia uniaxial. Katter et al [39] reportam propriedades intrínsecas de $B_a = 14,8 \text{ T}$, $\mu_0 M_s = 1,57 \text{ T}$ e $T_C = 835 \text{ K}$ para $(\text{Sm}_{0,7}\text{Nd}_{0,3})_2(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{17}\text{N}_{3-\delta}$. Com até 40% de substituição de Sm por Mischmetal foram reportadas ligas com $\mu_0 H_a = 6,8 \text{ T}$, similar ao campo de anisotropia do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [40]. Com a substituição de até 50% de Sm por Mischmetal rico em Ce foi possível obter nitreto com T_C de 480°C [10].

A combinação de uma grande anisotropia magnetocristalina, relativamente alta magnetização de saturação e temperatura de Curie muito maior que a do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, faz do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ um forte candidato potencial para aplicação em ímãs permanentes.

3.3 – Obtenção da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e Seu Nitreto.

3.3.1 – Obtenção da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

O intermetálico $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ pode ser obtido por fusão a arco ou por indução. Para ambos os processos parte-se de Sm e Fe de alta pureza. Outro método usado é a calciotermia, na qual são misturados os pós de Sm_2O_3 , Fe e Ca, e essa mistura aquecida a 1000°C produz $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e CaO, que é removido lavando o material em água destilada. Melhorias nesse método apresentaram a obtenção de material com menos de 0,1 peso% de contaminação por oxigênio [41].

Quando produzida por fusão, a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ forma-se por meio de uma reação peritética entre o líquido Sm-Fe e Fe a 1350°C [42]. Porém, só por esse método não é possível formar homogeneamente a fase, uma vez que na fusão é difícil controlar a temperatura. Tratamento térmico a 1000°C é usado para remover as fases SmFe_3 e αFe provenientes da fusão. A adição de 2 at% de elementos do grupo IVB, VB e VIB da tabela periódica reduz a quantidade de SmFe_3 e αFe [43] durante a fusão; já a adição de 1,5 at% de Nb ou Ta [44, 45] previne a formação primária de Fe, embora a fase de Laves seja formada. Gebel et al [46] mostraram que a adição de 1 at% de Zr suprime a formação de αFe sem a eliminação das fases indesejáveis, tal como SmFe_3 , pois essas fases prejudicam a nitrogação e são pontos de nucleação para magnetização reversa, o que prejudica a magnetização do material.

Outras técnicas que podem ser usadas para a produção de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ são a síntese mecânica (*mechanical alloying*) [47, 48], na qual os elementos Sm e Fe são misturados por várias horas em um moinho de bolas. Outra técnica usada é o *melt spinning*: nesse caso, o tratamento térmico de homogeneização não é preciso, pois o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ é formado pela cristalização de uma fase amorfa ou pela reação no estado sólido entre Sm-Fe e αFe amorfos, e neste caso são produzidas partículas nanométricas da fase [49].

3.3.2 – Nitrogação da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

A nitrogação convencional do composto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ é relativamente fácil, ou seja, expondo o material a uma pressão ou fluxo de N_2 , a uma temperatura que varia de 350°C a

500 °C, após um certo tempo (horas pelo menos) o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ absorve o Nitrogênio, ocorrendo a seguinte reação exotérmica:



O conteúdo ideal de 3 átomos de Nitrogênio corresponde a um completo preenchimento de todos os sítios 9e, porém $\delta \cong 0,2$. Skomski [50] apresenta resultados de estudos relacionando nitrogenação, temperatura e tamanho de partícula, mostrando que para ocorrer nitrogenação em temperaturas abaixo de 350 °C, é preciso um tempo extremamente longo. Se a temperatura excede 550 °C, ocorre uma decomposição do nitreto, de acordo com a equação:



isto porque a energia livre de decomposição é menor que a energia livre da absorção [51]. Isto mostra que o nitreto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ é metaestável e irreversível (o mesmo é válido para toda a série). Para temperaturas acima de 550 °C a decomposição do SmN não ocorre, devido à ativação da barreira de difusão do Fe [52].

Visto que o nitrogênio tem papel importante na melhoria do potencial magnético do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, muitas pesquisas foram realizadas para entender o processo de nitrogenação. Observa-se ainda que a presença de partículas parcialmente nitretadas afeta as propriedades magnéticas, pois esses grãos têm no núcleo a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, que é magneticamente mole, e isto leva a uma grande perda de coercividade do material. Existem vários modelos propostos para a nitrogenação das fases $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$.

Coey et al [50, 53] propõem que o átomo de Nitrogênio difunde livremente na matriz $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ num modelo tipo núcleo-camada, enquanto Zhorg et al [54, 55] propõem um modelo de armadilha de difusão.

Colucci et al. [56 a 59] propõem um modelo mais geral, mostrando que a formação do nitreto pode se dar através do modelo núcleo-camada, dependendo da terra-rara e da temperatura, ou por meio da difusão de átomos de Nitrogênio nos defeitos, contornos de grão e fases presentes na amostra.

Observações *in situ* durante a nitrogenação de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, usando difração de raios X, mostram a presença de partículas completamente nitrogenadas e partículas parcialmente nitrogenadas durante todo o processo [60], resultados esses confirmados para o caso Y_2Fe_{17} por meio de Ressonância Magnética Nuclear [55]. Essa presença de duas fases nos grãos pode ser atribuída a diferenças nas constantes de difusão para regiões com defeitos e o volume do grão [61].

A nitrogenação do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ pode também ser conseguida usando processo a alta pressão [61, 62] ou usando uma mistura de Nitrogênio com Hidrogênio, ou usando NH_3 , que se dissocia em Nitrogênio e Hidrogênio no intervalo de temperatura de nitrogenação. O efeito do uso de NH_3 é crescer muito a efetiva pressão de N_2 [52]. A concentração de Nitrogênio cresce, fazendo com que os átomos de Nitrogênio preencham todos os sítios 9e, além de que o Hidrogênio pode fazer com que alguns sítios 18g fiquem energeticamente favoráveis para receber os átomos de Nitrogênio. Com isso, pode ser alcançado mais de 4 átomos de Nitrogênio por fórmula unitária (4 at N/f.u.) [63], o que deteriora as propriedades magnéticas do nitreto, pois há uma grande redução em K_a , a T_C chega a 10 K. Fukuno et al [64] estudaram a nitrogenação após um pré-tratamento com Hidrogênio, e mostram que isso leva a um aumento na velocidade do processo de absorção de nitrogênio.

3.4 – Ímãs Permanentes de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$

O fato de o nitreto se decompor a temperaturas bem abaixo da sua temperatura de sinterização, torna impossível fabricar ímãs a partir desse nitreto seguindo a rota tradicional de metalurgia do pó.

No entanto, ímãs permanentes à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ podem ser produzidos pela técnica de aglutinação com polímero ou com metal de baixo ponto de fusão. Outras técnicas também usadas são a compressão por explosão (*shock compression*) e a sinterização após nitrogenação (*post-*

sintering nitrogenation), porém esses dois últimos processos são um tanto dispendiosos e os ímãs conseguidos têm a mesma performance magnética dos ímãs aglutimados [65, 66, 67].

Para termos um bom ímã é essencial obter um material com alta coercividade. Grãos de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ apresentam baixa coercividade, o que é típico dos intermetálicos 3d – 4f [68]. É preciso então aumentar a coercividade dos mesmos afim de se obter ímãs permanentes cada vez melhores. Para os nitretos isso pode ser obtido por várias rotas, como está esquematizado no fluxograma da Figura 3.4. Em todos esses processos é fundamental evitar a contaminação por Oxigênio e a presença de fases magneticamente moles ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ou Fe), e para isso é necessário iniciar o processo de nitrogenação com partículas bem pequenas (20 – 50 μm), que podem ser obtidas através de moagem e um posterior tratamento em H_2 . Jakubewicz et al [69] conseguiram grãos de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{N}, \text{C})_x$ com coercividade de 0,55 MA/m após moagem em pirazina ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4$).

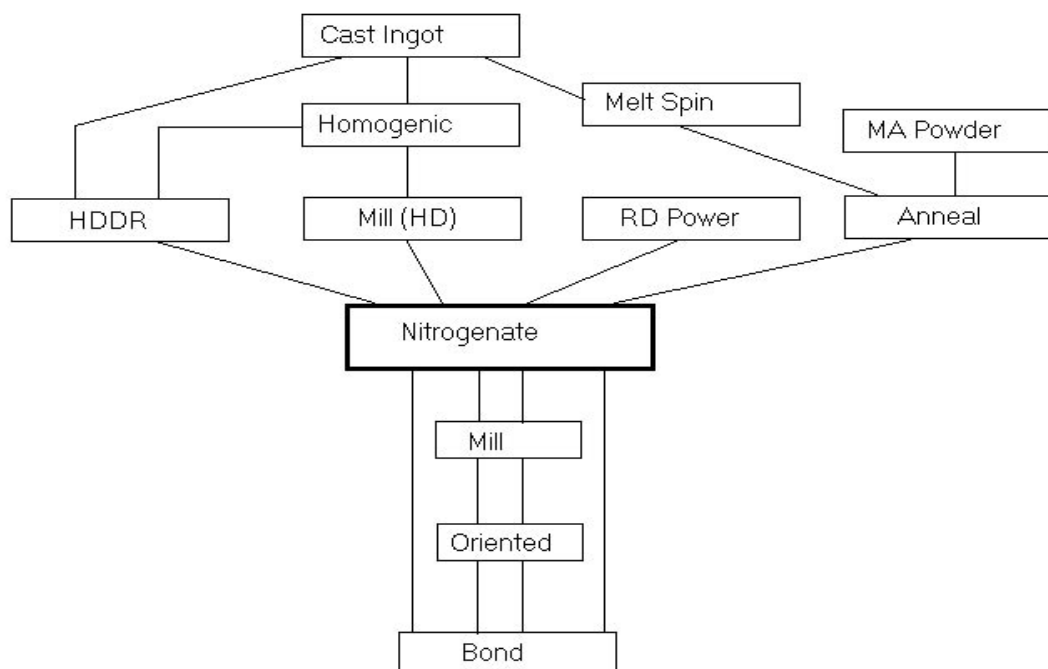


Figura 3.4: Fluxograma do processo para obtenção de grãos de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ com alta coercividade.

A substituição de Fe por cerca de 8 at% de V produz grãos com até 340 kA/m [70]. Kronmüller et al. [71] estudaram em detalhe os mecanismos que maximizam a coercividade desse material com referência ao $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Nesse trabalho, eles sugerem que partículas de tamanhos apropriados, com superfícies lisas, poucos defeitos e isoladas magneticamente entre si, por meio de uma fase não magnética, evita a nucleação de domínios reversos e pode fornecer imãs com alta coercividade. Porém, no nitreto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ os requerimentos para alta coercividade são menos exigentes, isto porque o campo de anisotropia é bem alto: 21 T (8 T para o $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Para imãs à base de Nd-Fe-B o isolamento dos grãos e a superfície lisa são conseguidos ajustando a composição para baixar o ponto de fusão da liga, com isso se consegue uma fase intergranular paramagnética rica em Nd [6]. Porém, isso é impraticável no caso do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, devido à relação de fases no sistema Sm – Fe. Portanto, para melhorar a coercividade de imãs à base de nitreto, a única alternativa até o momento é trabalhar nos parâmetros do processo de moagem.

Foi observado que a coercividade de pós de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ cresce com a diminuição do tamanho de partícula (R_0), que pode ser reduzido com a moagem [72]. Kobayashi et al [72] mostram a dependência da coercividade de partículas de 1 – 10 μm em termos do isolamento de grandes centros de nucleação reversa em um pequeno número de partículas.

Partículas monodomínios desse material têm tamanho da ordem de 0,3 μm , porém, partículas de até 3 μm exibem comportamento consistente com processo reverso de monodomínio [68]. Foi conseguida coercividade de 550 – 800 kA/m com moagem do pó após nitrogenação, o que permitiu a produção de imãs com polímeros apresentando $(\text{BH})_{\text{Max}}$ de até 150 kJ/m^3 [74]. A aglutinação de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ com Zn é útil para produzir imãs de alta coercividade. Isto é possível pelo consumo do Fe livre pelo Zn (formando Zn_7Fe_3) após a fusão do Zn, isolando magneticamente os grãos, e o Zn que não reagiu suaviza a superfície das partículas. Porém, é necessária uma grande quantidade de Zn nesse imã, de 15 a 25% em peso, e isso reduz drasticamente a remanência, limitando o $(\text{BH})_{\text{Max}}$ a 90 kJ/m^3 [8].

A moagem do pó de nitreto usando uma solução de Hexano deoxigenado com um aerosol OT, produz material com coercividade de 1,13 MA/m, valor alto se comparado a 0,63 MA/m que é obtido quando não é usada nenhuma solução na moagem. Esse material foi alinhado em campo pulsado de 5 T e apresentou uma remanência de 1,24 T [75]. No mesmo trabalho são apresentados resultados obtidos a partir do pó que foi revestido com uma fina camada de Zn,

usando método de decomposição fototérmica para depositar o Zn na superfície dos grãos; com isso é possível depositar pequenas quantidades de Zn, cerca de 1% em peso. Ímãs produzidos com essas partículas aglutinadas com epoxy apresentaram $(BH)_{\text{Max.}}$ de 170 a 330 kJ/m³ [75, 76].

Grãos com coercividade melhorada têm sido produzidos também por Hidrogenação-Desproporcionamento-Dessorção-Recombinação (HDDR) [77], *mechanical Alloying* [48] e resfriamento rápido (*melt spinning*) [78]; os valores de campo coercivo desses materiais são atribuídos à estrutura da ordem de nanômetros que eles apresentam. Na Tabela 3.2 são apresentadas as propriedades de ímãs obtidos com essas técnicas.

Kurt et al [79] apresentam resultados de 3,5 MA/m para *mechanical Alloying* de pó que foi prensado com Zn e aquecido a 450°C. Material obtido pela técnica de *melt spinning* pode levar a ímãs com pobres propriedades magnéticas [53]; no entanto um posterior tratamento térmico no material leva-o a apresentar altos campos coercivos [80]. Porém, todos esses pós policristalinos e isotrópicos apresentam baixa remanência (0,8 T), o que leva a ímãs com $(BH)_{\text{Max.}}$ de 100 kJ/m³ (ver Tabela 3.2). Técnicas térmicas para aumentar a densidade e textura não podem ser empregadas devido à metaestabilidade do nitreto em alta temperatura. A produção de material anisotrópico com HDDR, como no caso do Nd₂Fe₁₄B, não tem sido possível com o Sm₂Fe₁₇N_x [78].

Tabela 3.2: Propriedades magnéticas de ímãs de pó policristalino do Sm₂Fe₁₇N_x, obtidos por três processos.

Tipo de Processo	H _C (MA/m)	B _R (T)	(BH) _{max.} (KJ/m ³)	(BH) _{max.} (MGOe)
HDDR [77]	2,2	0,77	100	12,5
<i>Mechanical Alloying</i> [48]	2,2	0,75	102	12,8
Resfriamento Rápido [78]	1,5	0,79	102	12,8

Ding et al [77] obtiveram com *mechanical alloying* nanocomposto do tipo $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x + \alpha\text{Fe}(\text{Sm}_7\text{Fe}_{93} - \text{N})$, que apresentou remanência de 1,4 T, campo coercivo de 800 kA/m e $(\text{BH})_{\text{Max.}}$ de 160 kJ/m³.

Yoneyama et al. [81, 82] conseguiram produzir ligas viáveis comercialmente por *melt-spinning* aditivando 3 at% de Zr, que permite maior controle na estrutura obtida no processo. As melhores propriedades extrínsecas foram obtidas por Sakaruda et al [84] em ligas com 20 % vol Fe que apresentaram $H_c = 713$ kA/m, $B_r = 0,91$ T e $(\text{BH})_{\text{Max.}} = 104$ kJ/m³. Fazendo a substituição do Fe por 5 at% de Co, foi possível obter $H_c = 740$ kA/m, $B_r = 0,95$ T e $(\text{BH})_{\text{Max.}}$ de 126 kJ/m³. Epoxy-bonded feitos com essas ligas apresentaram um $(\text{BH})_{\text{Max.}}$ de 80 kJ/m³ [83]. Essas propriedades, junto com a excelente temperatura e estabilidade ambiental, tornam esses ímãs superiores aos aglutinados Nd – Fe – B.

A principal vantagem do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ sobre o Nd-Fe-B é a estabilidade térmica do ímã em temperaturas elevadas e a habilidade de produzir ímãs aglutinados anisotrópicos. É com essa vantagem que os ímãs de Sm – Fe – N vêm a ocupar um lugar no mercado de ímãs permanentes. A Sumitomo Mining and Metalurgy e a Hitachi já anunciaram produção de magnetos “polymer-bonded” anisotrópicos a partir do nitreto de Sm e Fe. A TDK Corporation anunciou a produção de ímãs aglutinados isotrópicos a partir desse nitreto [84]. Como vemos, a rota de magneto aglutinado parece ser a única possível para ser empregada com esse material, visto que a metaestabilidade do nitreto compromete o uso de outras técnicas. O que se observa é que o Sm – Fe – N está determinado agora a competir num segmento de rápido crescimento do mercado de ímãs aglutinados.

3.5 - Outros materiais

Intermetálicos da série $\text{TR}_2\text{Fe}_{(12-x)}\text{M}_x$, com M = V, Mo e Ti, após nitrogenados, têm suas propriedades magnéticas bastante mudadas. Esses compostos apresentam estrutura do tipo ThMn_{12} . O N_2 , ao entrar na rede, ocupa sítios vizinhos aos átomos de terra rara, o que provoca um aumento de 2 a 4 % no volume da célula unitária. Esses nitretos apresentam campos de anisotropia que variam de 7 a 12 T, e temperaturas de Curie de 200 a 430°C, variando de acordo com a terra rara e o metal usado, bem como com a quantidade dos mesmos [16].

Yang et al. obtiveram campos coercivos de 330 kA/m e $(BH)_{\text{Max.}}$ de 135 kJ/m³ em imãs à base de Nd(Fe_{10,5}V_{1,5})N_y (y aprox. 1). Usando *mechanical alloying* foi possível obter H_C de 600 a 700 kA/m para ligas NdFeVN_y [86, 87], sendo esse valor inferior ao de Nd₂Fe₁₄B obtido pela mesma técnica [88].

Uma outra série de nitretos baseados em metal de transição e terra rara é a dos intermetálicos R₃Fe_{29-x}M_x, com M = Ti, V, Cr, Mo e Mn [89, 90]. Esses compostos apresentam estrutura monoclinica do tipo CaCu₅ como mostrado por Colloc et. al [91]. Da mesma forma que as séries 2:17 e 1:12, a série 3:29 tem suas propriedades magnéticas fortemente alteradas após a absorção de nitrogênio. Estes intermetálicos absorvem no máximo seis átomos de por Nitrogênio célula unitária, esse átomos ocupam sítios octaédrais, provocando um aumento de no máximo 6% no volume da célula, dependendo da terra rara e do metal de transição usados.

Para nitretos com TR = Sm, Nd, Pr e M = V, Ti e Cr, os T_C's variam de 400 a 450°C e o campo de anisotropia de 6 a 13 T [87, 89, 92, 93]. Cadogan et al [90] reportaram, à temperatura ambiente, um H_A de 10 – 13 T para o Sm₃(Fe,V)₂₉N₄ e H_A de 8 T para o Nd₃(Fe,V)₂₉N₄. Hou et al [92] apresentaram resultados de campo de anisotropia de 6,7 T para o Sm₃(Fe_{27,7}V_{2,3})₂₉N₄. Já Koyama et al [93] registraram H_A maior que 7 T para o Sm₃(Fe_{26,7}V_{2,7})₂₉N₅. A descrição da energia de anisotropia magnetocristalina desses compostos é explicada por Wirth et al. [94], onde é usada uma superposição da contribuição da 2:17 e 1:12 para formar a estrutura do 3:29. Imãs com alta densidade obtidos a partir de Sm₃(Fe,V)₂₉N₄ apresentaram campo coercivo de 600 kA/m, remanência de 0,94 T e $(BH)_{\text{Max.}}$ de 108 kJ/m³ [95].

MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

Neste capítulo apresentamos os materiais e equipamentos usados nesse trabalho, bem como os processos para obtenção e caracterização das amostras.

4.1 – Análise Termomagnética (A T M)

Esse tipo de análise permite determinar a temperatura na qual ocorre uma transformação de fase magnética na amostra. A técnica consiste em medir indiretamente a susceptibilidade do material em baixo campo, em função da temperatura. Isto é conseguido gerando-se um pequeno campo magnético a. c. por meio de uma bobina primária e medindo-se a tensão induzida na bobina secundária, cujo núcleo é a amostra que se está analisando. A bobina secundária é constituída de duas bobinas enroladas em sentidos opostos e ligadas em série, esse arranjo permite uma anulação da tensão gerada pelas bobinas. Dessa forma, qualquer alteração que houver na tensão medida nas bobinas secundárias é exclusivamente devido à amostra que está no interior da bobina. Este arranjo é análogo ao estudo do núcleo de um transformador (amostra) em função da temperatura. Esta técnica é também conhecida como medida de susceptibilidade (ou permeabilidade) a.c. em baixo campo.

Neste trabalho foi usado um equipamento completamente montado em nosso laboratório, que consiste em um conjunto de bobinas que permanecem à temperatura ambiente e um micro-forno de alumina, onde é colocada a amostra, e todo esse conjunto colocado no interior das bobinas secundárias; o elemento aquecedor do forno é um fio de tungstênio. Este equipamento permite fazer medidas em função da temperatura desde N₂ líquido até 1000°C.

Todo o equipamento está interfaceado com um PC por meio de uma placa GPIB, de forma que a aquisição de dados é automática. Detalhes de construção e operação do equipamento podem ser obtidos na tese de doutorado de E. de Morais [96].

4.2 - Metalografia Ótica

Os recursos da metalografia ótica tornam-na uma técnica bastante poderosa para o trabalho realizado. A sua vantagem reside no fato de ser uma maneira rápida de se obter bastante informação a respeito das fases da amostra, tais como formação de grãos, tamanho de grão, quantidade relativa de fases e processo de difusão após nitrogenação.

Neste trabalho foi usado um banco metalográfico da marca Carl Zeiss Jena, modelo Neophot 32, com recurso de luz polarizada e condições de aumento de até 2000 vezes. O banco possui ainda câmara digital para fotografar as amostras.

Para análise metalográfica, as amostras em pó foram embutidas a quente com resina à base de Cu. Certa quantidade da amostra é misturada com a resina na proporção de 1/1, sendo a mistura compactada numa prensa uniaxial. A pastilha obtida é agora embutida a quente usando uma embutidora da marca Panambra, modelo Tempopress 2. Após esse processo a amostra é lixada até a grana de 2400 e depois polida com pasta de diamante até a grana de 1 μm . Em alguns casos foi preciso atacar a superfície polida com uma solução de álcool etílico + HNO_3 a 2% (Nital – 2%).

4.3 – Difratometria de Raios X (DRX)

Na análise de DRX foi utilizado um aparelho da marca Philips, modelo PW 1710, com radiação de Cu e Fe, equipado com monocromador de grafite para feixes secundários. A amostra, após pulverizada em almofariz, foi depositada em uma lâmina de vidro com graxa de vácuo para manter o pó preso. A obtenção e o tratamento dos difratogramas foi feito por meio de software APD, que acompanha o aparelho. Esse software utiliza o banco de dados JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards).

4.4 – Espectroscopia Mössbauer

Os espectros de Mössbauer das amostras de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ nitretadas a plasma foram obtidos à temperatura ambiente, usando um espectrômetro convencional com aceleração constante. Este equipamento é dotado de uma fonte de ^{57}Co em uma matriz de Ródio. Essas medidas foram

realizadas pelo Professor José Domingos Ardisson do Laboratório de Física aplicada do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - MG.

4.5 – Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização foram realizadas a temperatura ambiente com campo aplicado de até 1,5 T. Para essa medida foi utilizado um magnetômetro de amostra vibrante. As amostras eram orientadas em campo pulsante de até 5 T e, posteriormente, prensadas em prensa isostática e sinterizadas a plasma.

4.6 – Nitrogenação – Sistema Sieverts

Este é um sistema convencional de nitrogenação, porém com algumas vantagens em relação à nitretação por plasma. Com este sistema consegue-se controlar a quantidade de átomos do gás que se deseja colocar na amostra. O sistema consiste em um reator, onde é colocada a amostra pulverizada mecanicamente. Em contato com a amostra coloca-se um termopar de Cromel-Alumel. Aproximadamente 2/3 do reator é colocado dentro de um forno resistivo, cuja temperatura é controlada por uma fonte de potência e monitorada por meio de um medidor externo. A parte superior do reator é envolvida por um anel onde circula água refrigerada, para manter esta parte à temperatura ambiente. A reação que ocorre no interior do reator entre o gás e a amostra tem sua velocidade controlada por meio do fluxo de gás que entra no reator. Esta velocidade de reação tem de ser limitada para garantir um comportamento isotérmico durante todo o processo. O volume utilizado para cálculo do número de moles absorvidos consiste em várias ramificações de tubo de inox, com diâmetro interno de 4,0 mm. A leitura da quantidade de gás, em cada processo de absorção, é feita por meio de um medidor capacitivo Baratron da MKS, modelo 170M, que permite a leitura de centésimos de Torr. O esquema do sistema é mostrado na Figura 4.1.

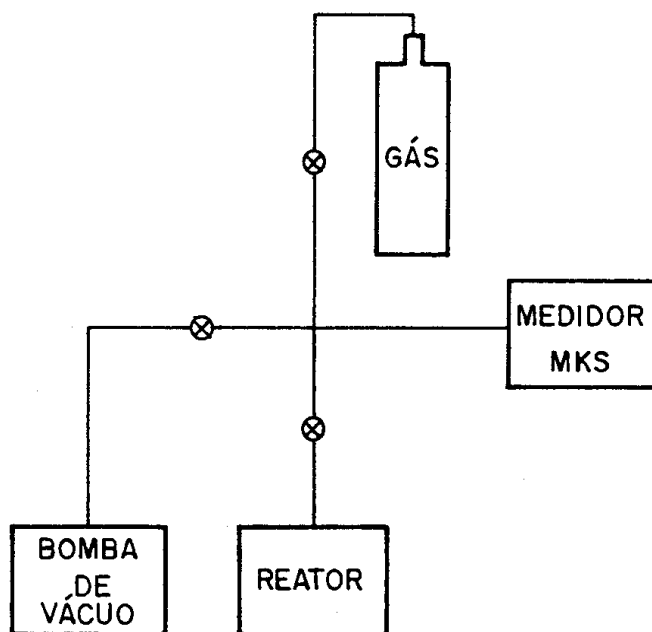


Figura 4.1:Diagrama esquemático do equipamento de Sieverts.

O processo de medidas de nitrogenação é feito da seguinte forma: a amostra é peneirada de forma a só termos partículas que não excedam 30 μm . Aproximadamente 2 gramas são colocados no reator, e é feito vácuo no sistema. Com o reator encontrando-se à temperatura de absorção escolhida, faz-se novamente vácuo em todo o sistema e após isso fecha-se a válvula que o liga à bomba de vácuo, e coloca-se no restante do sistema o volume de gás escolhido para que haja a absorção de determinado número de moles, que é determinado por meio de um programa de computador. O volume de gás a ser absorvido está à temperatura ambiente, 25 $^{\circ}\text{C}$, e o reator à temperatura escolhida para a absorção. Como essas temperaturas são bastante diferentes, pois a absorção se dá sempre a temperaturas maiores que 300 $^{\circ}\text{C}$, há um fator de correção para a absorção, que é determinado experimentalmente. Por último, abre-se a válvula que dá acesso ao reator para que o gás se expanda para o interior do reator, monitorando-se por meio do medidor MKS a pressão em todo o sistema. Durante a absorção, esta válvula tem de ser aberta lentamente para garantir um processo isotérmico e não provocar grande variação na temperatura da amostra.

Neste trabalho usamos também a nitrogação por plasma d. c.. Detalhes do processo e do equipamento construído por nós serão dados no capítulo 5.

4.7 - Determinação do Teor de Oxigênio e Hidrogênio no pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

Ao iniciarmos esse trabalho partimos de um pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ fornecido pela firma Goldschmidt em 1994. Porém, os primeiros nitretos obtidos a partir desse pó apresentaram resultados bastante insatisfatórios, pois medidas de raios X e ATM indicam uma enorme quantidade de Ferro livre na amostra após a nitrogação. Isso nos levou a analisar o pó original para detectar uma possível contaminação do mesmo; para tanto, decidimos medir o teor de Oxigênio e Hidrogênio no pó original.

A idéia surgiu a partir do trabalho de C. Murray et al. [97], no qual é feito um estudo da degradação da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ao reagir com o Oxigênio e o Hidrogênio do vapor de água adsorvido na superfície dos grãos da fase, quando os mesmos são expostos por longos períodos ao ar atmosférico ou colocados em água.

Essas análises foram feitas no Instituto de Pesquisa e Tecnologia de São Paulo (IPT-SP) – Divisão de Metalurgia e de Processamento Pirometalúrgico. Realizamos análises em três amostras do mesmo pó, sendo que o conteúdo de Hidrogênio e Oxigênio foi determinado separadamente em quantidades distintas de pó.

O método usado nas análises foi o de fusão do material sob gás inerte. Para analisar o teor de Oxigênio foi usado um equipamento da marca Horiba, modelo EMGA 520; a fusão nesse caso se deu sob gás Hélio e o conteúdo de Oxigênio foi determinado por infravermelho. Para o caso do Hidrogênio, foi usado um equipamento da marca LECO, modelo RH1E, o gás inerte usado foi o Argônio e a quantidade de Hidrogênio foi determinada por condutividade térmica.

Na Tabela 4.1 temos os resultados dessas análises, a quantidade de elemento para cada amostra analisada e o valor médio.

Tabela 4.1: Teores de Oxigênio e Hidrogênio presentes no pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

Elemento	Oxigênio (ppm)	Hidrogênio (ppm)
Medida 1	3688	527
Medida 2	3680	525
Medida 3	3795	523
Média	3700	530

Como observado na Tabela 4.1, existe uma quantidade apreciável de Oxigênio e Hidrogênio no pó original. Essa contaminação ocorre devido a uma camada de água que se encontra adsorvida na superfície dos grãos. Ao aquecer esse pó acima de $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, o Hidrogênio e Oxigênio presentes reagem com a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, formando óxido de Samário e liberando H_2 e Ferro livre. Resultados similares são mostrados na literatura [97].

Diante dos resultados expostos acima, observamos que o nosso pó de partida é completamente inadequado para a fabricação de imãs; afinal, todo processo de preparação de nitreto da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ se dá acima de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. A essa temperatura a fase já reagiu com Hidrogênio e Oxigênio e, conseqüentemente, a degradação já ocorreu.

Evidências dessa reação e liberação de Ferro pelo $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ também podem ser obtidas por medidas de Análise Termomagnética (ATM) e difração de raios X, como mostrado a seguir.

Apresentamos na Figura 4.2 medidas de ATM do pó $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ original, ou seja, o mesmo tipo de pó que foi usado na análise do teor de Oxigênio e Hidrogênio. Podemos observar na figura que na curva correspondente ao primeiro aquecimento da amostra (curva vermelha na Figura 4.1), temos a $117\text{ }^{\circ}\text{C}$ uma transição magnética da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Observamos logo após essa transição, entre $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, uma variação no sinal da susceptibilidade da amostra, estando essa variação associada à reação do Hidrogênio e Oxigênio com a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

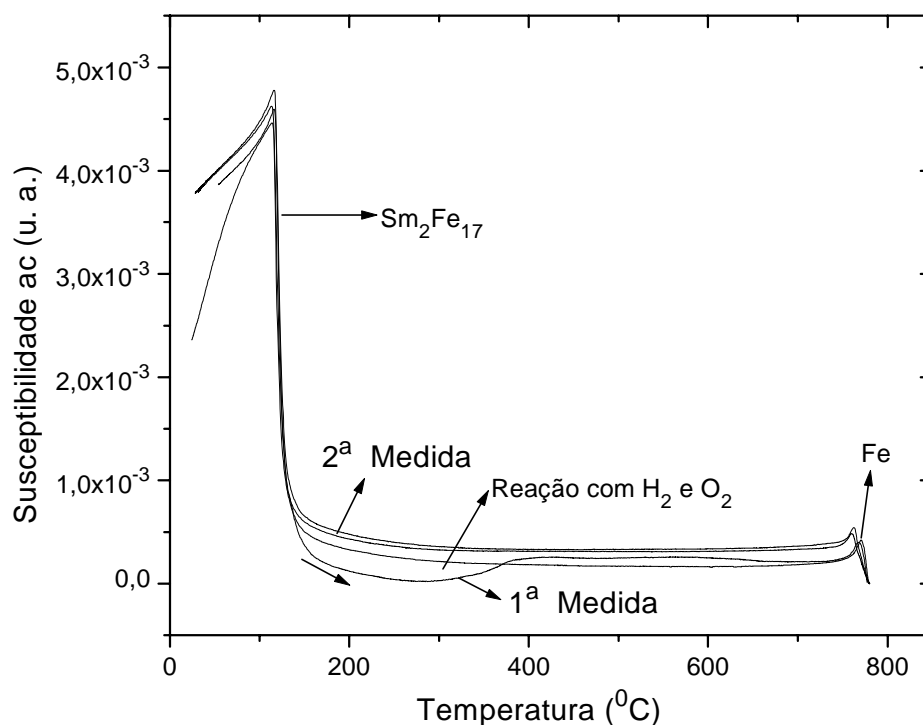
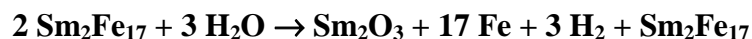


Figura 4.2: Medidas de ATM de um pó $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, na primeira medida (curvas em vermelho)- observamos a reação com o Hidrogênio e Oxigênio, a mesma reação não é observada na medida seguinte (curvas em preto).

Uma possível equação para mostrar essa reação é apresentada abaixo:



Continuando a aquecer a amostra, observamos em 770°C a transição magnética correspondente ao Ferro livre na amostra, que surge após a reação de decomposição da fase.

Ao resfriarmos a amostra, observamos que não existe mais a variação do sinal da susceptibilidade, entre 150°C e 400°C , o que mostra que todo o Hidrogênio e Oxigênio foram consumidos.

Voltando a fazer ciclos de aquecimento e resfriamento na amostra, vemos que não há mais variação na susceptibilidade e a quantidade de Ferro não muda, confirmando que todo Hidrogênio e Oxigênio foi consumido.

Com a intenção de termos uma idéia da quantidade de Ferro liberado após a reação de decomposição da fase, fizemos na mesma amostra na qual foi realizada a medida de ATM, medida de difração de raios X usando radiação Cu-K α .

Difratogramas de um pó que não sofreu aquecimento e de um pó após a medida de ATM são mostrados na Figura 4.3, curvas (a) e (b) respectivamente.

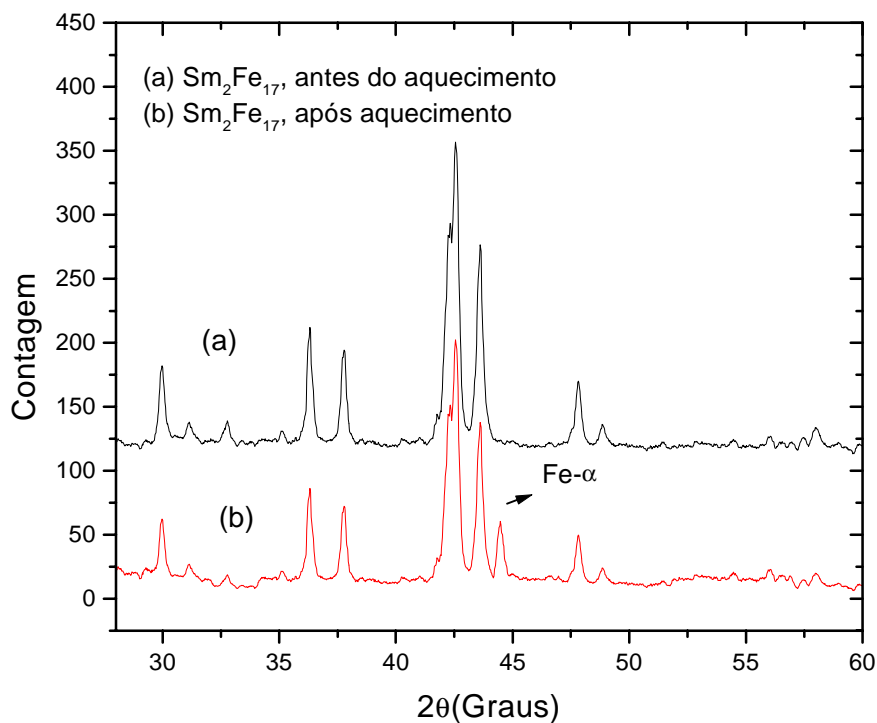


Figura 4.3: Difratograma de raios X de um pó $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ antes de aquecido (a) e de um pó após aquecido

(b): observamos o Ferro livre após o aquecimento.

A comparação dos dois difratogramas mostra o surgimento de uma certa quantidade de Ferro livre na amostra que sofreu aquecimento, confirmando os resultados da Análise Termomagnética.

Comprovados esses resultados de contaminação do pó original, decidimos pela obtenção do pó $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ em nosso laboratório, usando para isso uma rota alternativa, como descrito a seguir.

4.8 - Obtenção de Amostra da Fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

A rota que utilizamos para a obtenção da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ foi a fusão em forno a arco do Ferro e Samário e posterior tratamento térmico sob alta pressão em forno de radio frequência (RF), utilizando cadinhos de óxido de Samário, preparados em nosso laboratório [11].

Para preparação da amostra, partimos de Ferro 99.999% e Samário 99.9%. No caso do Samário, colocamos sua massa em excesso, para que as perdas por fusão e tratamento térmico não comprometessem a estequiometria de formação da fase. Após fundida várias vezes no forno a arco, a amostra foi levada para o forno de RF para posterior tratamento térmico. Neste forno, a amostra é tratada em um cadinho de óxido de Samário, confeccionado em nosso laboratório. Após colocar a amostra no forno, fazemos vácuo e colocamos Argônio, vamos aumentando a potência RF e medindo a temperatura da amostra por meio de um pirômetro ótico. O forno de RF nos permite usar alta pressão durante o tratamento térmico, 4 atm no nosso caso. Durante o tratamento térmico, variamos essa pressão para controlar a evaporação do Samário. Tratamos a amostra a uma temperatura de 1.000°C por uma semana, sob 4 atmosferas de pressão de Argônio.

Tendo em vista a possível contaminação da amostra por H_2O , decidimos fazer a análise dessa contaminação nas seguintes etapas do nosso processo: após moagem e peneiramento; após nitrogenação e após deposição de estanho.

Para observar a contaminação da nossa amostra após esses processos, usamos apenas medidas de difração de raios X (DRX) e Análise Termomagnética (ATM). Essa escolha se deu por dois motivos: primeiro, as análises feitas no IPT levam um certo tempo e custam relativamente caro, o que de certa forma inviabiliza analisar as amostras a cada etapa do processo; segundo, como mostrado anteriormente, as caracterizações por difração de raios X e Análise Termomagnética nos dão um bom indicativo da qualidade das nossas amostras em relação à quantidade de Ferro livre.

4.9 - Caracterização da Amostra Obtida no Forno de Rádio Frequência.

4.9.1 - Caracterização e Análise Após Moagem

Uma vez obtida a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ no forno de RF, a amostra foi moída em um moinho planetário. No processo de moagem a amostra é colocada em um cadinho de aço e o restante do volume do cadinho foi preenchido com ciclohexano, para evitar contaminação da amostra por vapor de água da atmosfera. A amostra, primeiramente triturada, foi moída por 2 horas, em períodos de 15 minutos, com intervalos de aproximadamente 3 minutos entre cada período. Posteriormente peneirada, foram usados apenas os grãos com granulometria menor que 20 μm .

Medidas de ATM da amostra obtida no forno de RF, após a moagem, são mostradas na Figura 4.4. Podemos observar uma transição magnética em 117 C, correspondente à fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, e após esta transição não temos mais variação no sinal da susceptibilidade. Observa-se um pequeno sinal a 770 C, que corresponde à transição magnética do Ferro livre que não reagiu com o Samário durante o tratamento térmico para formar a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

Difratograma de raios X dessa mesma amostra é apresentado na Figura 4.5, onde vemos os picos característicos da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Vemos também um sinal de baixa intensidade, por volta de 44° , que corresponde ao Ferro livre, indicando que a quantidade de Ferro é muito pequena na amostra, confirmando assim o resultado da ATM.

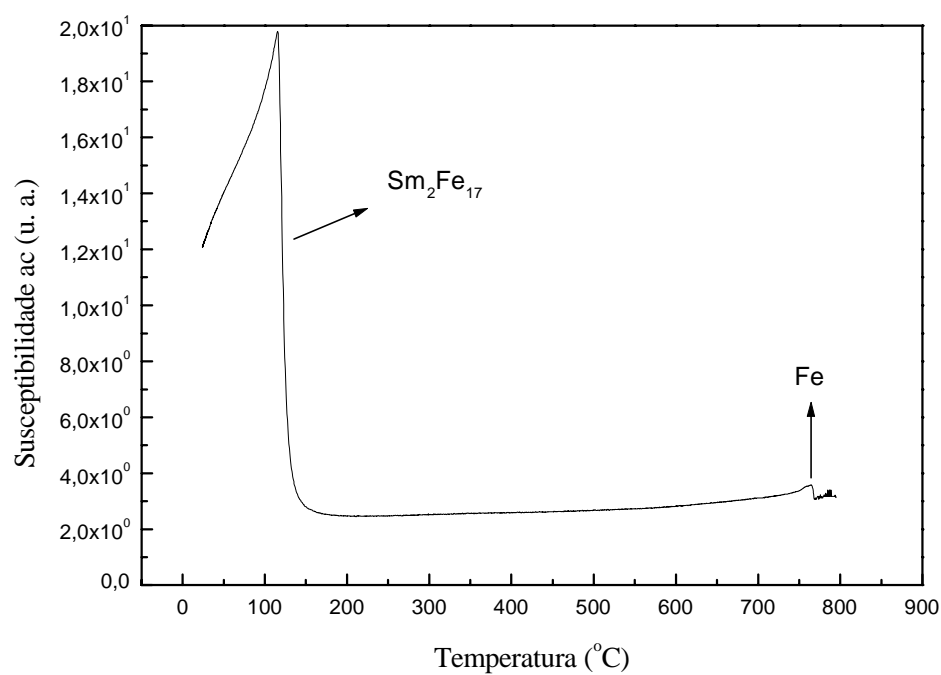


Figura 4.4: Medidas de ATM de uma amostra de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ obtida no forno de RF.

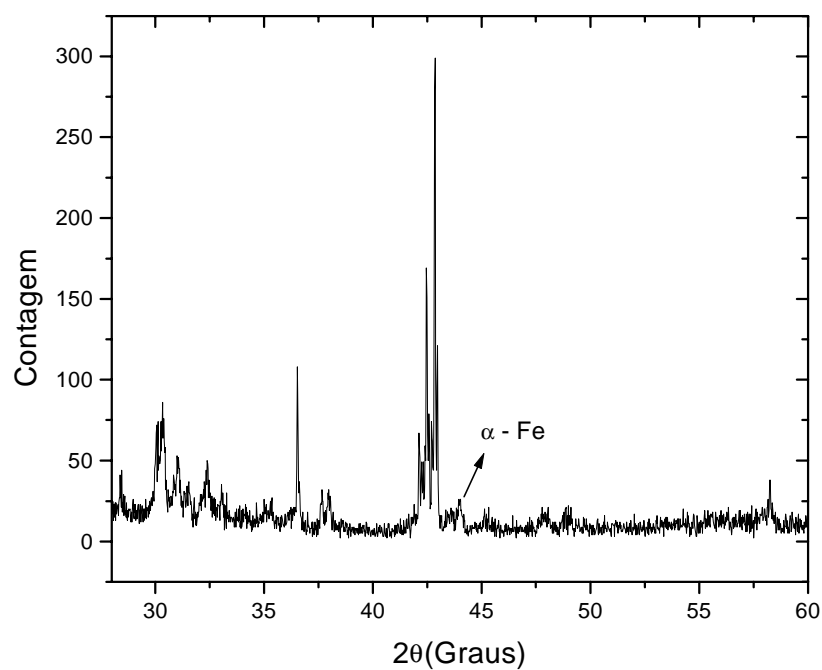


Figura 4.5: Difratograma de raios X da amostra $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ obtida no forno de RF:

4.10 - Preparação das Amostras para Nitrogenação

Após o tratamento térmico por 5 dias a 1000°C, parte da amostra é moída em um moinho planetário, por aproximadamente 20 minutos, em intervalos consecutivos de 5 minutos, para evitar deformação na rede devido à moagem. Junto com a amostra era colocado álcool ciclohexano para evitar oxidação do pó durante a moagem. O pó resultante deste processo era separado em grãos menores que 20 µm e levado para nitrogenação.

Para nitrogenação desse material foram utilizados dois processos: nitrogenação a plasma d. c. e nitrogenação no sistema Sieverts que foi descrito na seção 4.7. Detalhes do processo de nitrogenação a plasma d. c., bem como do equipamento montado por nós serão dados no capítulo seguinte.

4.11 - Microencapsulamento dos Nitretos $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$.

4.11.1 - A Técnica de deposição de Camadas Metálicas.

As técnicas para deposição de camadas metálicas podem ser divididas basicamente em duas, deposição eletroquímica e deposição química ou “Electroless plating”. Na deposição eletroquímica usamos corrente elétrica fornecida por uma fonte de corrente contínua. Os eletrodos da fonte são mergulhados em uma solução que contém os íons do metal a ser depositado e faz-se passar uma corrente elétrica por essa solução para depositar o metal. Esta solução consiste de um sal do metal a ser depositado diluído em água. O material onde será depositado o metal é conectado ao terminal negativo e também imerso na solução. Os íons do metal a ser depositado são atraídos pelo material a ser coberto, e esses íons, ao tocarem na superfície do material a ser coberto, ganham um ou mais elétrons e são reduzidos ao estado metálico, aderindo então à superfície do material, formando uma camada que o reveste. A espessura dessa camada pode ser controlada pela corrente que passa pela solução, bem como pelo tempo do processo. Esta é a técnica usada para niquelar superfícies metálicas a fim de deixá-las brilhantes e protegê-las de corrosão. Em alguns casos, essa técnica pode também ser usada para crescimento de filmes [98].

Uma outra técnica utilizada para deposição de camadas metálicas sobre um material é aquela onde não há o uso de corrente elétrica - esta técnica é chamada de deposição química ou “Electroless plating”. Neste caso, a peça em que se quer depositar o metal é simplesmente mergulhada em uma solução que contém íons do metal a ser depositado (sal do metal diluído em água), como no caso da eletrodeposição, e pode conter também agentes redutores, que são simplesmente doadores de elétrons. Neste processo, o material a ser recoberto pelo metal tem também a função de catalisador do processo, portanto é imprescindível para o uso da mesma que a superfície onde será depositado o metal esteja livre de qualquer contaminação. Em muitos casos de processos “Electroless plating” a deposição do metal ocorre em temperaturas acima da temperatura ambiente [99, 100].

A técnica de “Electroless plating” apresenta várias vantagens em relação à deposição eletroquímica; dentre elas podemos citar o fato de que, na deposição por “Electroless plating”, podemos fazer deposição em materiais não condutores, uma vez que no processo não temos corrente elétrica envolvida. Uma outra vantagem a destacar é que a deposição por “Electroless plating” resulta em camadas uniformes que seguem todos os contornos do material a ser revestido pelo metal, e com isso podemos usar satisfatoriamente esta técnica para revestimento de amostras em pó. Neste caso, a técnica é comumente chamada de Microencapsulamento [99, 100].

4.11.2 - Microencapsulamento dos Nitretos $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2\text{N}_3$.

Uma vez que as amostras dos nitretos com que trabalhamos são amostras em pó, optamos pela técnica de deposição química. O metal escolhido por nós para o cobrimento foi o Estanho, porque precisamos de um metal que sirva de ligante entre os grãos do pó e que apresente baixo ponto de fusão, pois para sinterizar nossas amostras não podemos passar da temperatura de 500 C, onde começa a ocorrer a decomposição do nitreto de $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2\text{N}_x$.

Na Tabela 4.2 damos a composição da solução usada por nós e sua concentração.

Tabela 4.2: Composição da Solução para Estanagem.

Composto	Diluição
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,5 g/l
$\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	15 g/l

Nesta solução o $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é a fonte de íons de Estanho e o $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ é o doador de elétrons que reduz os íons ao metal de Estanho, e nossa amostra sendo o catalisador. O processo de deposição para essa solução é feito à temperatura de 100°C [101].

4.11.3 - Procedimentos para Revestimento dos Compostos $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$.

Para fazermos o revestimento das amostras procedemos da seguinte forma: o pó a ser revestido é novamente moído sob ciclohexano, e posteriormente separado em grãos menores que $5\text{ }\mu\text{m}$ usando um conjunto especial de micropeneiras. Essa última separação de grãos é toda feita com o material mergulhado no ciclohexano, pois é preciso um líquido para o uso das micropeneiras e isso também evita contaminação da amostra pela atmosfera. Após a separação, o pó é lavado em ultra-som usando o ciclohexano e depois secado a vácuo. Esse procedimento é necessário para removermos todas as impurezas que possam estar adsorvidas na superfície dos grãos.

Para que o revestimento dos grãos do pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ seja o mais homogêneo possível, a solução de Estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) e o pó devem ser agitados durante a deposição do Estanho. Esta agitação é fundamental, pois evita precipitação de SnCl_2 e de partículas do pó no fundo do becker.

Primeiramente optamos por fazer essa agitação com um agitador magnético que está acoplado ao aquecedor. Este agitador consiste em um pequeno ímã que faz movimento de rotação em torno do próprio eixo vertical sob o prato do aquecedor. Porém, como nosso pó é magnético, foi observado que o mesmo formava um aglomerado dentro da solução, evitando com isso que partículas que estivessem mais no interior do aglomerado fossem revestidas pelo Estanho, bem

como aquelas partes das partículas que ficavam em contato umas com as outras. Para evitar esse problema optamos por fazer a agitação da solução e do pó com uma pequena mangueira de PVC em forma de espiral introduzida no becker que continha a solução e o pó a ser revestido. Essa mangueira ficava em contato com a solução e o pó; em toda a extensão da espiral havia orifícios por onde saía ar comprimido que agitava o sistema, solução mais pó. Porém, no manuseio de retirada da mangueira do sistema, observamos que havia pó grudado na mesma, o que comprometia nossa medida de Estanho depositado nos grãos, pois essa medida é feita por diferença de massa do pó, antes e depois da deposição.

Para evitarmos essa perda, decidimos proceder da seguinte forma: uma certa quantidade de solução, cerca de 10 ml, é colocada em um pequeno becker de 15 ml de capacidade; o becker com a solução é colocado sobre uma placa de aquecimento controlado e a temperatura da placa vai sendo aumentada até a solução entrar em ebulição. Enquanto a solução está em aquecimento, é agitada com um bastão de vidro, para evitar precipitação de SnCl_2 . Até esse momento ainda não foi colocado o pó na solução. Quando a solução entra em ebulição, o próprio borbulhamento é responsável pela agitação, evitando dessa forma que haja precipitação de substância no fundo do becker. Antes de ser colocado na solução que está em ebulição, o pó que será revestido é embebido em álcool isopropílico e então despejado na solução borbulhante. Esse procedimento é importante para evitar que as partículas do pó fiquem flutuando na superfície da solução sem afundar. Após mergulhar o pó na solução já em ebulição, este permanece dentro da mesma por cerca de 2 a 3 minutos. É bom salientar que durante todo esse tempo o borbulhamento da solução em ebulição está fazendo com que as partículas de pó fiquem se movendo dentro da solução, garantindo, com isso, um revestimento uniforme de todos os grãos.

Passado esse tempo de deposição anteriormente estabelecido, retiramos rapidamente o becker da chapa aquecedora removendo a solução. Para isso encostamos um ímã no fundo do becker: como o material é magnético ele adere ao fundo do becker e assim podemos derramar a solução sem perder pó. Após essa etapa, o pó já revestido com Estanho é lavado com álcool isopropílico várias vezes e colocado para secar a vácuo.

A quantidade de Estanho depositada nos grãos é determinada pela diferença de massa do pó seco, antes de ser colocado na solução, e o mesmo pó após a secagem no vácuo. Para o tempo que utilizamos na deposição de Estanho, cerca de 2 a 3 minutos, observamos um aumento de massa de cerca de 2% da massa inicial, indicando que esse excesso é o Estanho depositado nas partículas.

4.12 - Tratamento a Plasma do pó $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ Revestido com Estanho.

Uma vez que temos agora o pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ com estanho, decidimos fazer um tratamento do mesmo na câmara de plasma d. c. (detalhes do equipamento serão dados no capítulo seguinte), para removermos o oxigênio que pode ter sido adsorvido pela superfície dos grãos revestidos com Estanho. Este tratamento se mostrou necessário pelo fato de que nosso processo de deposição se dá em um meio aquoso e nossa manipulação do pó não é feita em câmara de atmosfera inerte.

Este tratamento no plasma d. c. foi feito com uma atmosfera de trabalho composta de 70% de Argônio e 30% de Hidrogênio, a uma pressão de trabalho de 10 Torr, salientando que essa pressão é mantida pelo fluxo dos gases que compõem a atmosfera de trabalho, sendo que esse fluxo é controlado por meio de válvulas-agulha. A temperatura de tratamento foi de 110 C e o tempo de tratamento foi de 15 minutos.

4.13 - Preparação de Amostra para Medidas Magnéticas

Para prepararmos as amostras para medida de magnetização versus campo aplicado seguimos os seguintes procedimentos: 30 mg de pó do nitreto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ coberto com Estanho é colocado no molde elástico feito de borracha de silicone, em forma de cilindro, com dimensões de 3 mm de raio por 5 mm de comprimento. Esse conjunto é revestido por um invólucro de látex; todo esse conjunto é colocado no interior da bobina do banco de capacitores; feito isso, são aplicados pulsos de campo de até 5 T para orientar os grãos do pó na direção paralela à direção do campo pulsado, sendo que essa direção também é paralela à direção do eixo maior do molde. Uma vez orientado o pó, todo o conjunto é colocado na prensa isostática e submetido a uma pressão de 3.000 atmosferas. Após a prensagem, o pó, aglomerado em forma de uma pastilha

cilíndrica, é retirado do molde, obtendo-se uma pastilha que mede aproximadamente 2 mm de raio por 6 mm de comprimento.

A amostra em forma de cilindro é colocada na câmara de plasma onde será sinterizada. No processo de sinterização por plasma d. c. são usadas as seguintes condições: pressão de trabalho de 10 torr, atmosfera sinterizante composta de 90% de Argônio mais 10% de Hidrogênio. Esse Hidrogênio presente na mistura é usado para remover o Oxigênio que pode estar adsorvido na superfície da pastilha. A sinterização da pastilha se dá a uma temperatura de 300°C, por um tempo de 30 minutos.

SISTEMA DE NITROGENAÇÃO A PLASMA d. c.

Neste capítulo, faremos uma breve revisão do processo de nitrogação a plasma d. c. e do modelo de nitrogação mais aceito para o processo. Apresentamos também os detalhes da construção e caracterização de uma câmara de plasma d. c. montada por nós para execução deste trabalho

5.1 – Introdução

Nas duas últimas décadas, tem-se observado um grande avanço em técnicas para modificação de superfícies [102, 103]. Essas técnicas fazem uso de plasma, lasers, feixes de íons e feixes de elétrons como fontes energéticas para alteração estrutural e/ou composicional da superfície, ou ainda para deposição de filmes. Os materiais modificados superficialmente são aplicados numa variedade de campos, desde dispositivos opto-eletrônicos até revestimentos decorativos [104].

Quando espécies ionizadas são usadas para modificação da superfície, elas podem ser empregadas de dois modos diferentes. Um deles é a implantação iônica, a qual consiste em um pequeno fluxo iônico com uma alta energia por íon. O segundo método é a deposição assistida por plasma, a qual consiste em um grande fluxo iônico com uma energia média por íon suficiente para causar pulverização catódica (sputtering) e defeitos na rede cristalina do material [105]. Esses processos oferecem a possibilidade de variar amplamente as propriedades dos filmes superficiais através do controle dos parâmetros do plasma (densidade de elétrons, energia e sua função de distribuição). As possibilidades de combinação desses parâmetros dão origem às mais diversas técnicas de processamento de filmes por plasma, como íon plating, sputtering dc e rf, entre outros. Dentro deste leque de processos utilizando o plasma como fonte energética para produção de filmes, encontra-se a nitrogação iônica ou nitrogação por plasma.

O processo conhecido por nitrogação iônica (*ion-nitring*), nitrogação em descarga luminosa (*glow discharge nitring*) ou nitrogação por plasma (*plasma nitring*), foi patenteado em 1931 por J. J. Egan nos EUA [106] e em 1932 por Berghaus na Alemanha [107]. Uma vez que esse é um processo muito barato e eficiente para endurecimento de superfícies de peças metálicas, ele se mostrou uma forte ferramenta nas indústrias. Porém, somente na década de 60 houve um amplo uso da técnica a nível industrial. Em 1973 existiam no mundo cerca de 65 unidades de nitrogação por plasma. Esse número cresceu para aproximadamente 1.500 unidades em 1992 [102]. Fabricantes de equipamentos antecipam que a utilização desse método tende a se ampliar cada vez mais, à medida que pesquisas são realizadas para otimizar cada vez mais o processo. Os números do mercado mundial mostram que as empresas que foram pioneiras no uso da técnica de nitrogação a plasma, há oito ou dez anos atrás, já possuem atualmente em suas instalações entre sete e dez unidades de nitrogação iônica. A adaptação do processo por grandes companhias automotivas (Rolls-Royce, Pilkington, Volkswagen, etc.) indica que esse poderá ser o principal método de endurecimento de superfícies utilizado nas indústrias.

No Brasil, essa técnica ainda não é muito difundida, tanto no meio empresarial quanto no meio acadêmico, ficando sua divulgação restrita apenas aos resultados de pesquisas desenvolvidas em algumas universidades e apresentadas em congressos e revistas nacionais.

No processo de nitrogação por plasma é usada uma mistura dos gases Nitrogênio e Hidrogênio para compor a atmosfera nitretante e formação do plasma e nitrogação das amostras. Esse processo é realizado com uma pressão dinâmica, o que faz com que tenha uma característica muito marcante, que é o fato de não haver contaminação por Oxigênio do material a ser nitretado. Foi pensando nessa característica que construímos um equipamento de nitrogação a plasma em nosso laboratório a fim de fazer sinterização de amostras das fases Terra Rara - Ferro, uma vez que essas fases são muito reativas com o Oxigênio, e este processo nos permitiu evitar a contaminação dessas fases pelo Oxigênio. Usamos neste caso uma mistura composta de Argônio e Hidrogênio em quantidade muito pequena.

Apresentamos a seguir o sistema de nitrogação a plasma d. c. construído por nós e a caracterização do mesmo através da nitrogação de amostras de Ferro. Apresentamos também as modificações feitas para melhorar o sistema originalmente montado.

5.2 – Processo e Equipamento de Nitrogenação

Um equipamento típico de nitrogenação a plasma está esquematizado na Figura 5.1 abaixo. O sistema é constituído basicamente de um sistema de vácuo, uma fonte de potência e um reator.

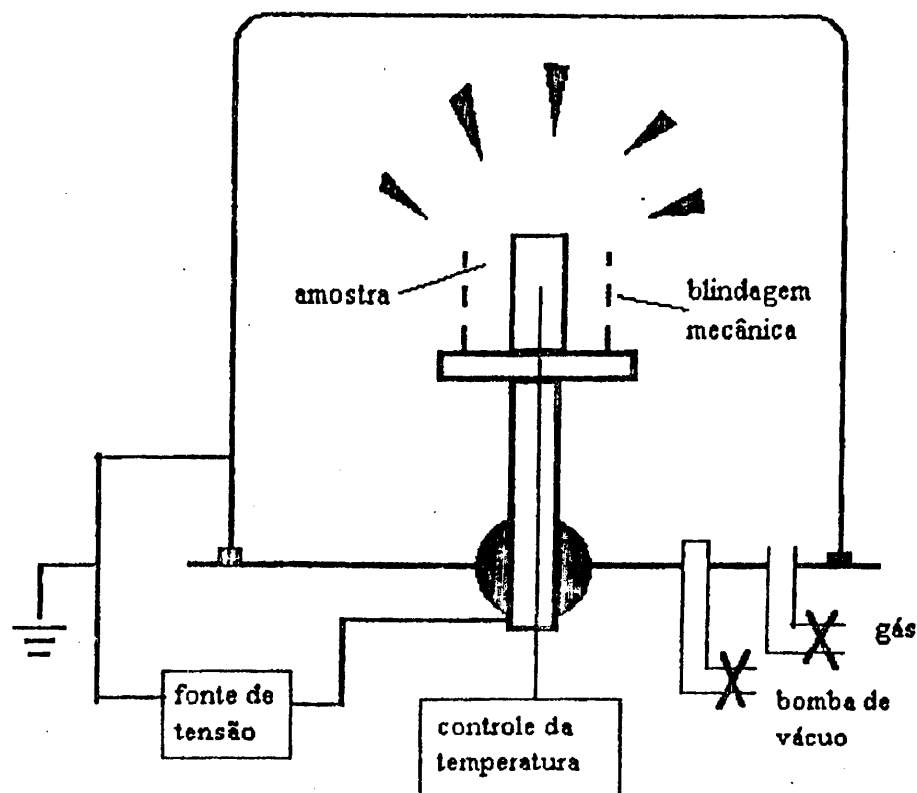


Figura 5.1: Sistema Típico de Nitrogenação a Plasma.

O sistema de vácuo deve ser capaz de atingir em torno de 10^{-2} torr de pressão e possuir válvulas para controlar a vazão dos gases que vão compor a atmosfera nitretante. A fonte de potência possui uma saída dc com uma voltagem máxima de aproximadamente 1.500 V e uma corrente capaz de fornecer energia à peça para que ela seja aquecida a uma temperatura entre 300 e 600°C. No reator estão dois eletrodos, onde o cátodo é também o porta amostra do equipamento. Ainda no reator devem existir saídas para medida de pressão, temperatura e outras variáveis para o melhor controle do processo. Devem ter também entradas para os gases que irão formar a atmosfera nitretante, e entradas para a bomba de vácuo e o medidor de pressão. Inicialmente, um vácuo de aproximadamente 10^{-2} torr é produzido no reator. Aplica-se uma

diferença de potencial nos eletrodos, entre 400 e 1.200 V, e então introduz-se a mistura nitretante no reator até atingir a pressão de trabalho (1-20 Torr).

Para pressões baixas a descarga possui um brilho de coloração rósea de pequena intensidade. Esta coloração é característica do material do cátodo (geralmente aço) e dos gases usados. À medida que se aumenta a pressão, este brilho vai ficando mais intenso e mais localizado em torno do cátodo, até que se atinge uma condição de descarga propícia à nitrogenação. Nestas condições, o plasma já está revestindo completamente o cátodo e a peça a ser nitretada.

Neste momento, os íons do plasma estão sendo acelerados em direção à superfície da peça que está no cátodo, onde diversos efeitos ocorrem, dentre eles o aquecimento da peça devido ao bombardeamento pelos íons. A temperatura da peça agora pode ser controlada pela corrente fornecida ao plasma. A partir daí é contado o tempo de duração do processo. Após esse tempo, a fonte é desligada e a peça é deixada a resfriar naturalmente sob o fluxo da mistura.

O grande sucesso da nitrogenação a plasma deve-se, além do caráter ecológico, a inúmeras vantagens, como baixa temperatura e tempo de processo, controle e uniformidade da camada nitretada (1-26 μm), mais economia, possibilidade de desnitrogenação (tratamento em plasma apenas com H_2), etc.

5.3 - Modelamento da Nitrogenação Iônica.

Devido à complexidade das espécies presentes no plasma nitretante, da interação entre essas espécies e também destas com a superfície a ser nitretada, foi impossível, até o presente, um modelo único de transferência de massa dos elementos intersticiais para a peça. Por isso, vários modelos para descrever o mecanismo da nitrogenação a plasma já foram propostos até o momento. Um dos primeiros modelos propostos, e aceito pela grande maioria da comunidade, é o de Kölbel [108]. Neste modelo ele propôs um mecanismo genérico, tanto do ponto de vista de interação física, como de interação química do plasma com a superfície a ser nitretada. O modelo de Kölbel apresenta ainda todas as possibilidades de ocorrência de efeitos sem entretanto apontar qual o efeito dominante.

Durante o processo íons são acelerados pela ddp em direção à superfície a ser nitretada e bombardeiam-na, produzindo, além do aquecimento e defeitos na rede, arrancamento de átomos da superfície (sputtering). Estes átomos arrancados reagem com espécies do plasma formando compostos instáveis do tipo FeN. Esta formação ocorre através dos seguintes passos:

⇒ Ionização da mistura gasosa.

⇒ Sputtering do Ferro pelas superfícies ionizadas.

⇒ Formação de nitretos de Ferro entre os átomos arrancados da superfície e as espécies ativas no plasma.

⇒ Decomposição de nitretos de Ferro na superfície da amostra.

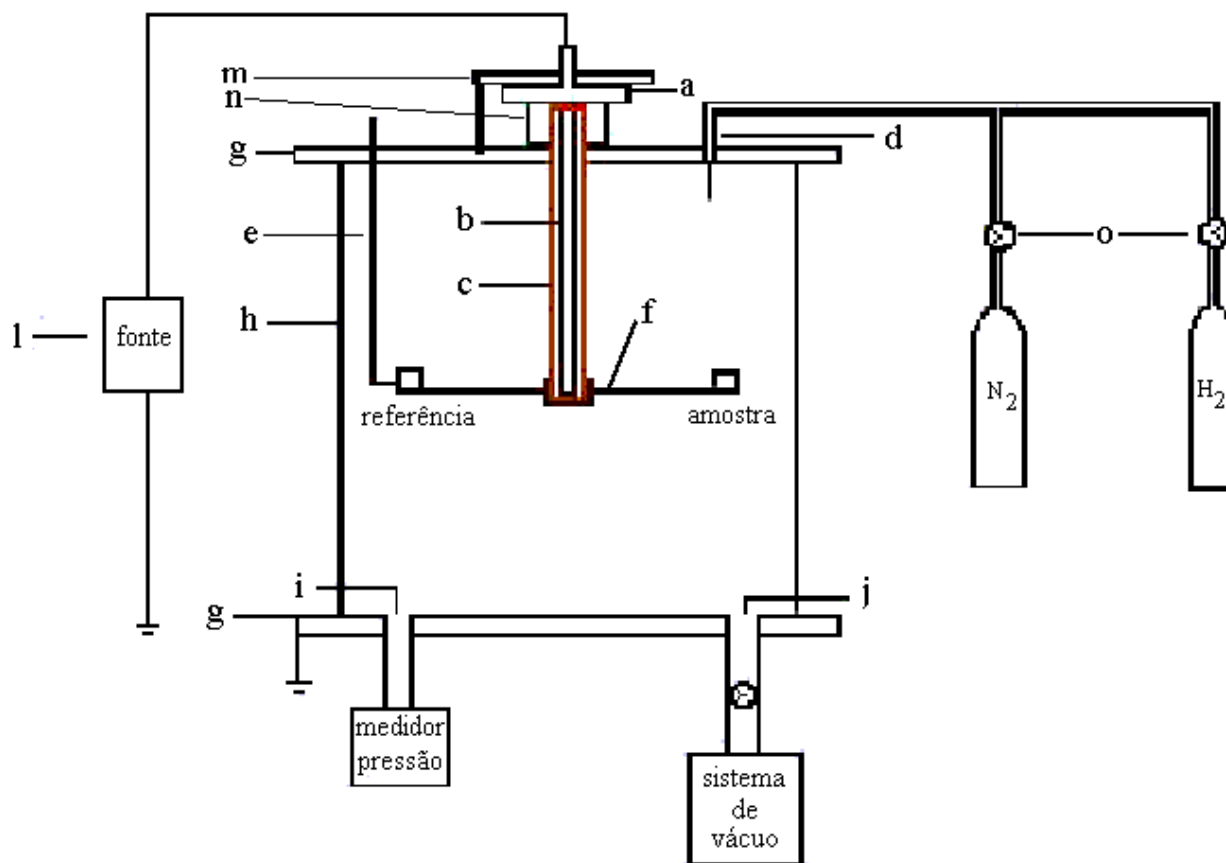
Esses nitretos depositados, instáveis para toda condição de tratamento, são recombinados para formarem nitretos mais estáveis. Dessas recombinações há um excesso de nitrogênio que difundirá para dentro da peça ou voltará para o plasma. A zona mais interna formada pela difusão do nitrogênio atômico na amostra é chamada de zona de difusão, e a zona mais superficial é chamada de zona de ligação ou de compostos. A zona de difusão é formada por uma solução sólida de nitrogênio na matriz e alguns precipitados dispersos de nitretos de Ferro, ou nitretos de outros elementos de liga que constituam a amostra. A zona de compostos é formada das fases γ - Fe₄N e ϵ - Fe₂₋₃N, para o caso de uma matriz de Ferro.

5.4 - Sistema de Nitrogenação a Plasma d. c. do GPCM.

Nas seções seguintes, iremos apresentar a elaboração do sistema de nitrogenação a plasma construído por nós, e as várias alterações que foram feitas no mesmo para torná-lo cada vez mais adequado às nossas necessidades. Para tanto, apresento primeiramente a versão original do sistema e sua caracterização, mostrando em seguida as alterações feitas no sistema original e o sistema atual que estamos usando no laboratório, bem como sua caracterização.

5.4.1 - Sistema Original da Câmara de Plasma.

Na Figura 5.2 é mostrado um diagrama esquemático do sistema original construído por nós. Essa câmara era composto por uma flange superior feita de Alumínio onde estão as entradas dos gases que compõem a atmosfera nitretante, a entrada para o termopar e a entrada para uma haste de aço inox, onde é conectado o terminal positivo da fonte d. c..



a) Cátodo	h) Campânula de Pirex
b) Haste do Cadinho	i) Saída para medidor de Pressão
c) Tubo de Quartzo	j) Saída para bomba de vácuo
d) Entrada para gás	l) Fonte de Tensão d. c.
e) Termopar	m) Flange de Teflon
f) Cadinho	n) Disco de pirex
g) Flanges	o) Válvula Agulha

Figura 5.2: Diagrama esquemático do sistema original da câmara de plasma.

Esta haste constitui o cátodo do nosso sistema e nela é conectado o nosso porta-amostra, formado por quatro cadinhos de aço inox soldados em varetas, também de aço inox, em forma de X. Temos também no sistema uma flange inferior feita de inox onde é acoplado o sistema de vácuo, composto originalmente por uma bomba de vácuo mecânica. Na mesma flange é conectado um medidor de pressão e o terminal negativo da fonte junto com o aterramento do sistema. Essa flange constitui o ânodo do sistema. A câmara é composta por uma campânula de pirex com 350 mm de altura por 300 mm de diâmetro.

5.4.2 - Operação e Resultados Obtidos com o Sistema Original.

Para operação desse sistema, fazemos vácuo na câmara e posteriormente uma limpeza com hidrogênio e nitrogênio gasoso. Feita essa limpeza é introduzido e controlado por meio de válvulas-agulha o hidrogênio e nitrogênio para formar a mistura da atmosfera nitretante até uma pressão de trabalho pré-estabelecida, daí então ligamos a fonte de tensão para formar o plasma. A partir desse momento, os íons do plasma formado estão sendo acelerados em direção ao cadinho onde se encontra a amostra, em que um dos efeitos é o aquecimento do cadinho e, conseqüentemente, aquecimento da amostra devido ao bombardeamento do conjunto pelos íons do plasma. A temperatura é então monitorada pelo termopar e controlamos a temperatura da amostra fornecendo mais ou menos energia aos íons que colidem com o cadinho. Isto pode ser feito aumentando ou diminuindo a voltagem entre os eletrodos. Após alcançada a temperatura de nitrogenação, é então contado o tempo de duração do processo.

Com esse sistema original fizemos ensaios de nitrogenação de Ferro para obtenção de nitretos do mesmo que serviram para caracterização do nosso sistema. Na Figura 5. 3, é mostrado um difratograma de Raios X (radiação Fe-K α) de uma amostra onde fizemos uma nitrogenação com pressão de 15 Torr, temperatura de 550°C, mistura composta de 90% de H₂ + 10% de N₂ e um tempo de nitrogenação de 5 horas. Esses valores foram retirados da literatura para a máxima nitrogenação [109] do Ferro.

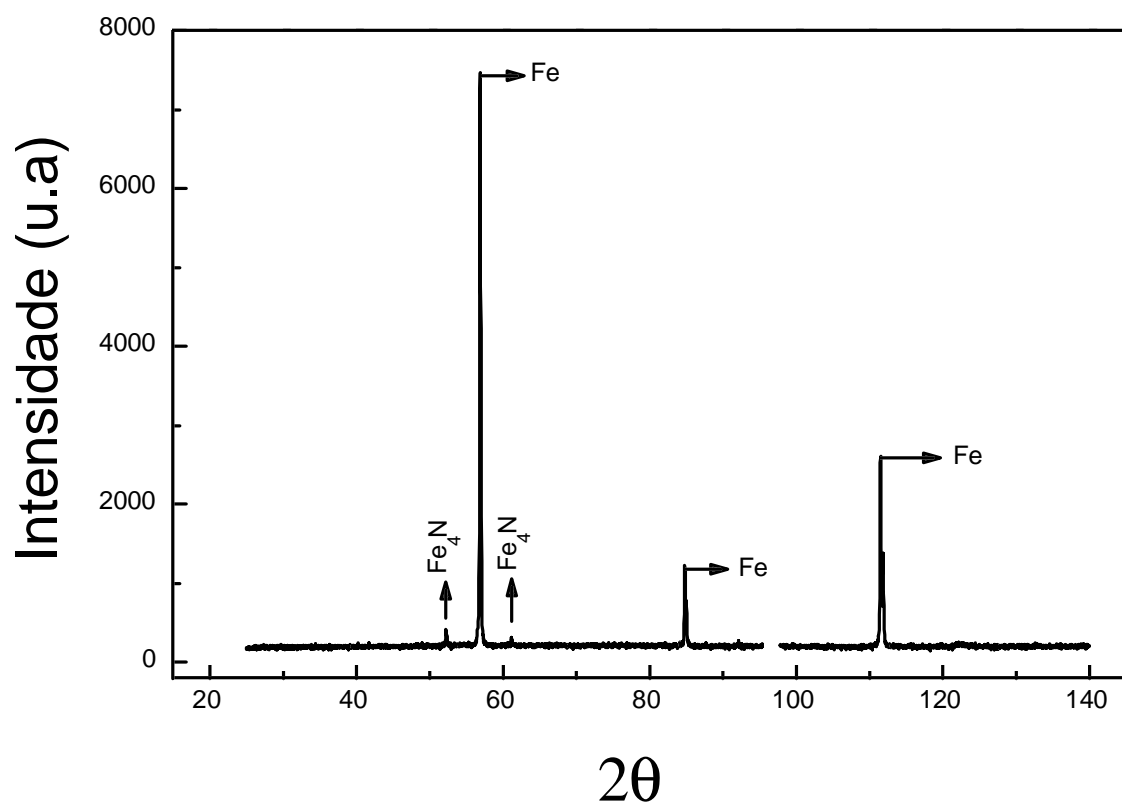


Figura 5. 3: Difratoograma do Fe-N (radiação Fe-K α)

Podemos observar deste difratograma que foi formada pouquíssima quantidade do nitreto de Ferro. Este é um resultado indesejável, pois era de se esperar uma transformação completa do Ferro em Fe₄N, uma vez que foram usados parâmetros máximos para obtenção do nitreto. Estes resultados nos levaram a fazer grandes modificações no sistema original, que descrevemos abaixo.

5.4.3 - Sistema Atual da Câmara de Plasma.

Diante desses resultados tivemos de fazer sérias mudanças no nosso sistema, sendo que a primeira grande mudança foi a substituição do nosso medidor de pressão, devido ao fato de que os resultados apresentados pelas amostras obtidas com o sistema de plasma original levaram a crer que tínhamos um grande erro na medida de pressão, pois no sistema original usávamos um medidor de pressão tipo Pirani, e constatamos que este tipo de medidor não se mostrou adequado por ser sensível ao tipo de gás usado, e ter uma calibração precária.

Diante desses resultados resolvemos usar um medidor de pressão com membrana capacitiva do tipo Baratron da MKS com uma faixa de leitura de 0 a 100 Torr. Para utilizar esse medidor, foi preciso fazer modificações no nosso sistema para que pudéssemos acoplar a ele uma bomba de vácuo difusora, pois é recomendado pelo fabricante do medidor que a calibração do “Zero” deste medidor seja feita com vácuo de bomba difusora. Decidimos então modificar o nosso sistema de plasma original para que agora ele fosse montado em cima de um sistema de vácuo com bomba mecânica e bomba difusora que estava disponível no nosso laboratório.

Para tal fim, foi necessário a confecção de uma nova flange inferior para nossa câmara. Esta nova flange foi feita de aço inox com 310 mm de diâmetro, sendo que agora a nova flange inferior da câmara possui uma entrada para um medidor de alto vácuo e uma entrada central onde é acoplada a bomba de vácuo difusora. Na Figura 5.4 é mostrada uma vista superior dessa nova flange; podemos observar a presença de quatro orifícios por onde passam os parafusos para fixar a bomba difusora na flange.

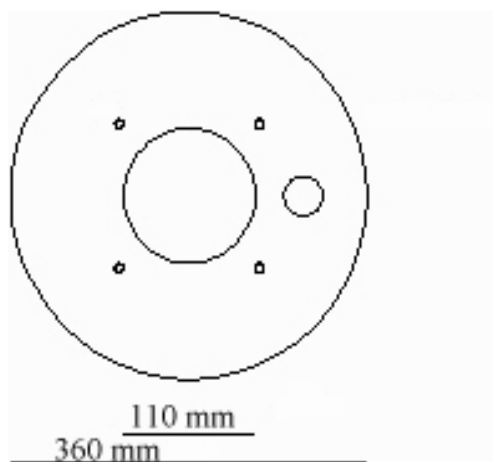
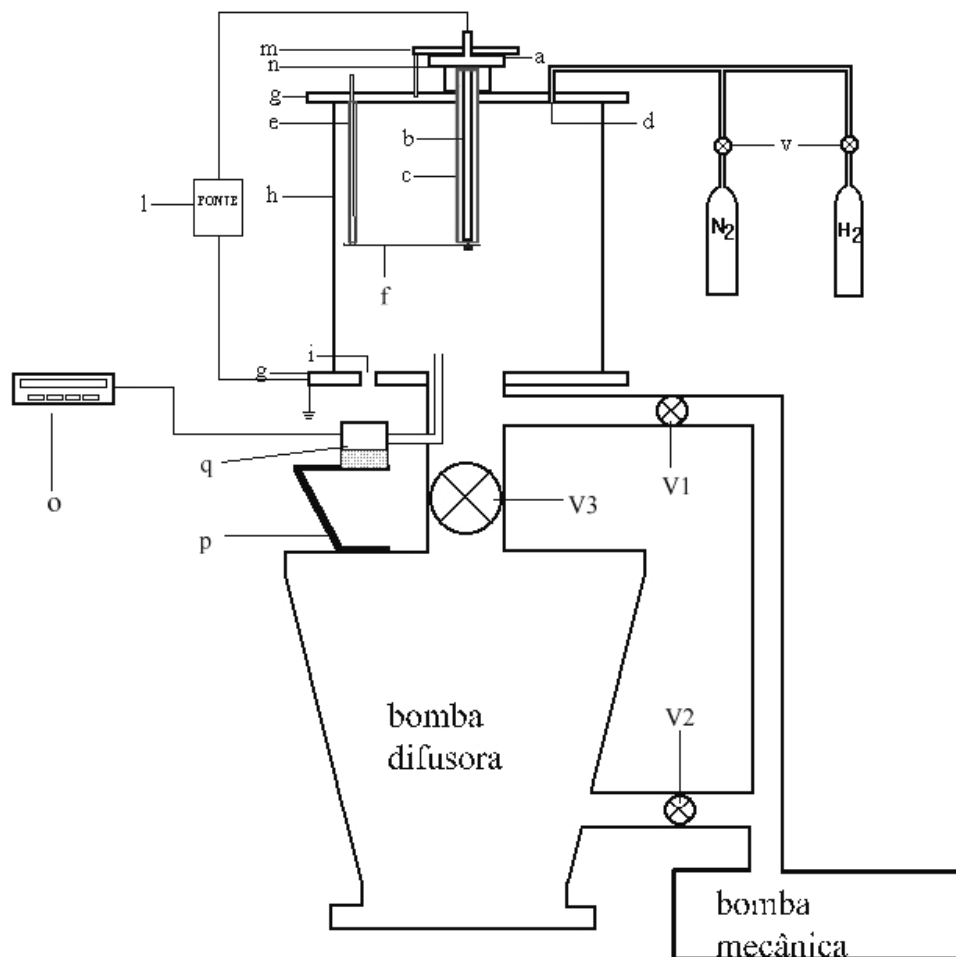


Figura 5.4: Flange inferior da câmara de plasma.

Uma vez que o novo medidor de pressão possui dimensões maiores que o medidor Pirani, o mesmo não pode ficar preso ao sistema apenas por abraçadeiras, além de que esse medidor tem de estar livre de vibrações. Para conectar o medidor, fizemos então uma base que foi fixada no rack do sistema completo e em cima dessa base foi fixado o medidor e conectado ao sistema. A partir do medidor, foi puxado um cabo para ligar a eletrônica do mesmo ao painel de leitura.

Na Figura 5.5 temos um diagrama esquemático do nosso novo sistema de nitrogenação por plasma.

Para melhorar ainda mais a eficiência da nitrogenação pelo novo sistema, decidimos modificar também o nosso porta-amostra. Na versão original do nosso sistema o porta-amostra era constituído por quatro cadinhos cilíndricos de aço inox soldados em varetas, também de aço inox, em forma de X. Em três desses cadinhos era colocada a amostra a ser nitretada e num quarto cadinho era colocado o termopar.



- | | |
|---------------------------------------|---|
| a – Haste do cátodo | l – Fonte de Tensão |
| b – Tubo de quartzo | m – Flange de teflon |
| c – Entrada para atmosfera nitretante | n – Disco de pirex |
| d – Termopar | o – Painel de leitura do medidor de pressão |
| e – Porta-amostra | p – Suporte para o medidor de pressão |
| f – Flanges da câmara | q – Medidor de pressão |
| g – Campânula de pirex | v1-v3 - Válvulas de vácuo |
| h – Saída para medidor de alto vácuo | |

Figura 5.5: Diagrama esquemático do sistema atual da câmara de plasma.

Em amostras em pó feitas nesses cadinhos foi observado que somente os grãos das camadas mais externas sofriam nitrogenação, porém ainda não completamente, enquanto que os grãos das camadas mais internas não eram nitretados.

O problema de não conseguirmos nitretar os grãos de camadas inferiores se deve ao fato de que estamos trabalhando com uma baixa pressão (20 Torr no máximo) e , mesmo a amostra em pó sendo porosa, não conseguimos que o plasma entrasse nos poros e alcançasse os grãos de camadas mais inferiores.

Para que possa haver a nitrogenação, os grãos têm de estar sendo atingidos pelo plasma, e como o plasma não penetra nas camadas inferiores da amostra, os grãos dessas camadas não serão nitrogenados. Podemos pensar que as camadas mais superiores de grãos servem de blindagem para as camadas mais inferiores, impedindo a penetração do plasma, como esquematizado na Figura 5.6.

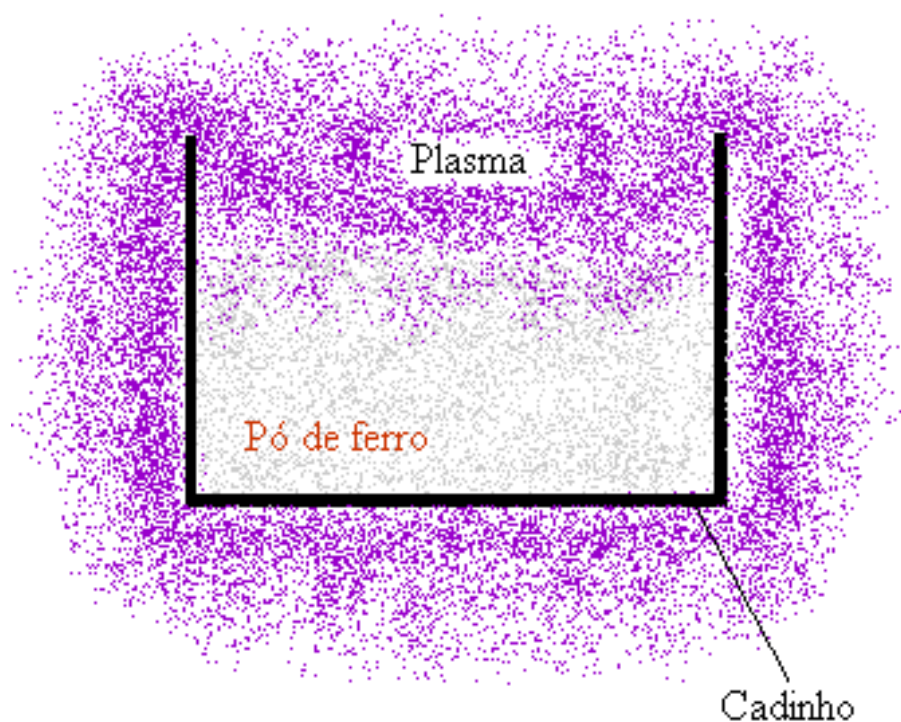


Figura 5.6: Esquema de blindagem do plasma.

Este problema nos levou a pensar em uma nova geometria para o porta-amostra. Essa geometria teria de ser tal que permitisse expor todos os grãos do pó a ser nitretado ao plasma. A nova geometria escolhida por nós para o porta-amostra foi uma placa retangular de aço inox, com 93 mm por 75 mm de dimensão. Com esse novo porta-amostra colocamos nosso pó de forma a obtermos uma camada muito fina do mesmo exposta ao plasma e, portanto, o plasma conseguindo revestir a todos os grãos e nitretá-los. Nosso porta-amostra possui um orifício por onde passa a haste do cátodo do sistema e o porta-amostra é preso nessa haste por meio de uma porca de aço inox, passando a constituir também o cátodo do sistema.

Com esse novo porta amostra, a leitura de temperatura é feita por meio de um termopar blindado tipo K, que agora se encontra em contato direto com o porta amostra, e não em contato com uma massa de referência como anteriormente.

Sanado o problema da leitura da pressão e porta-amostra, nos deparamos agora com outro problema, pois ao formar o plasma na amostra a uma pressão de trabalho de 2 Torr nominais, notamos que o plasma começou a revestir também o corpo do termopar, que é constituído de aço inox. Este foi mais um indício de que a nossa leitura de pressão anterior estava muito errada, pois no sistema anterior foram feitos ensaios com até 20 Torr nominais de pressão de trabalho e esse efeito não foi observado.

Esse efeito é indesejável, porque parte da energia que seria utilizada para aquecer a amostra é desperdiçada em cima do corpo do termopar. Para evitarmos esse problema, revestimos o termopar com um tubo de quartzo (ver Figura 5.5) de forma que o espaço entre o tubo de quartzo e o termopar fosse suficientemente pequeno para não permitir que o plasma penetrasse nessa região e revestisse o termopar. Deixamos sem revestimento apenas a ponta que fica em contato com o porta-amostra. Para evitarmos perigo de choque elétrico na parte do termopar externa à câmara, uma vez que agora o mesmo fica em contato elétrico com o cátodo, revestimos essa parte do termopar com um espaguete isolante.

5.4.4 - Operação do Novo Sistema.

A operação do novo sistema é basicamente idêntica à operação do sistema original, porém, agora temos de zerar o medidor de pressão com o vácuo da bomba difusora. A operação consiste em fazer-se inicialmente um vácuo com bomba mecânica no sistema completo; para isso são abertas as válvulas $v1$, $v2$ e $v3$. Alcançada a pressão de 10^{-2} Torr, fechamos as válvulas $v1$ e $v2$ e é introduzido Nitrogênio e Hidrogênio no sistema para promovermos uma lavagem no mesmo. Após isso, abrimos as válvulas $v1$ e $v2$ para fazermos vácuo novamente; esta operação é realizada cerca de três vezes. Uma vez feita a lavagem e alcançada a pressão de 10^{-2} Torr, fechamos as válvulas $v2$ e $v3$ e ligamos a bomba difusora. Nesse momento continuamos a bombear a bomba difusora somente pela válvula $v1$. Quando o óleo da bomba difusora está quente, abrimos a válvula $v3$ para fazermos vácuo na câmara com a bomba difusora, e após obtida uma pressão de 10^{-6} Torr na câmara, zeramos o nosso medidor de pressão por meio de um “trimpot” localizado no painel frontal do sistema de leitura do medidor de pressão. Uma vez calibrado o nosso medidor de pressão, fechamos as válvulas $v3$ e $v1$ e desligamos a bomba difusora. Abrimos agora a válvula $v2$ e continuamos a fazer vácuo na câmara com a bomba mecânica. Feita essa calibração do medidor de pressão, o restante da operação do novo sistema é idêntica à operação do sistema original, como foi descrito anteriormente na seção 5.3.2.

É bom salientar que essa operação de calibração do medidor de pressão não precisa ser feita toda vez após a abertura da câmara, fazemos essa calibração apenas periodicamente (a cada vinte dias de uso do sistema).

5.4.5 - Caracterização do Novo Sistema.

Uma vez sanados os problemas com a leitura de pressão e leitura de temperatura, decidimos fazer uma primeira caracterização do sistema observando a relação entre a voltagem aplicada entre os eletrodos, a corrente e a variação de temperatura. Estas medidas foram realizadas da seguinte forma: estabelecíamos uma pressão de trabalho que permanecia constante e então era fornecida uma determinada potência pela fonte, e esperava-se a estabilização da temperatura. Em seguida, era anotada a voltagem e a corrente correspondentes a essa

temperatura. Após isso, uma nova potência era fornecida e nova medida de corrente e tensão era efetuada quando a temperatura voltava a se estabilizar.

Na Figura 5. 7 apresentamos os resultados dessas medidas. Elas foram realizadas a uma pressão de 10 Torr e atmosfera de trabalho composta de 80% de H_2 + 20% de N_2 , parâmetros que são típicos das nossas condições de trabalho.

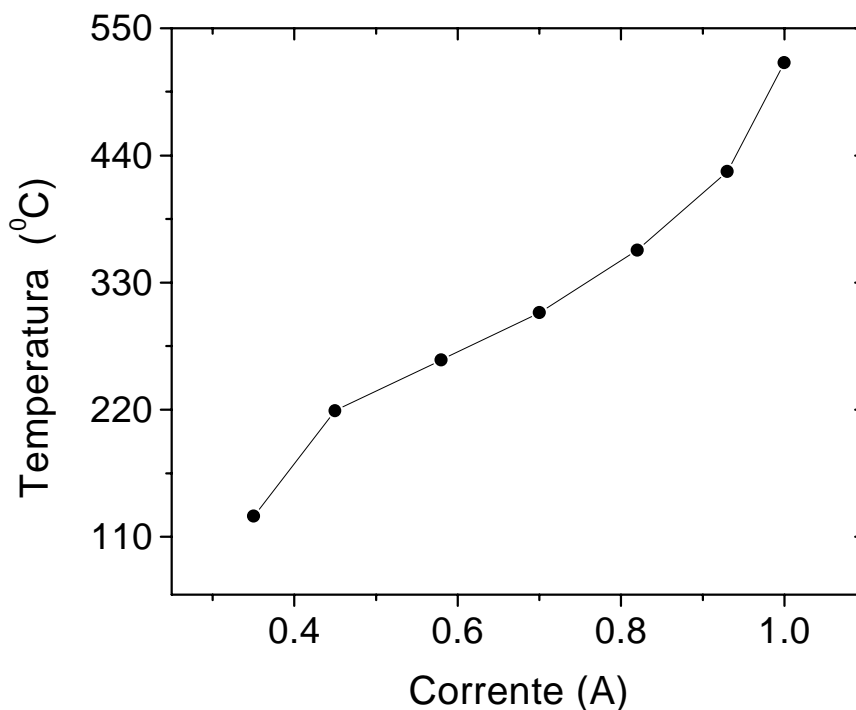


Figura 5. 7: Relação entre corrente e Temperatura para a câmara de plasma.

Para termos certeza do valor da temperatura medida pelo termopar, foram colocados no porta amostra pequenos pedaços de Estanho e Índio. Guiados então pelos resultados da Figura 5. 7, íamos aumentando a potência muito lentamente e esperávamos a temperatura estabilizar. No momento em que o Estanho e o Índio fundiam era anotada a temperatura, e esperávamos a temperatura estabilizar novamente.

Na Tabela 5.1, apresentamos as temperaturas nas quais o Estanho e o Índio fundiram, e a temperatura estabilizada após a fusão de cada um dos elementos.

Tabela 5.1: Temperatura de fusão do Sn e In, valores tabelados e medidos na câmara de plasma.

Elemento	Temperatura de Fusão (°C).	Temperatura Estabilizada (°C).	Valor Tabelado (°C)
Estanho	231	237	232
Índio	152	159	156.6

Podemos observar desta tabela o satisfatório valor da temperatura de fusão do Estanho e do Índio. Observamos mais ainda que esses valores são muito próximos dos valores tabelados, mostrando assim que a nossa leitura de temperatura é bastante confiável.

Para uma caracterização final do nosso novo sistema de nitrogenação a plasma, realizamos vários ensaios de nitrogenação de pó de ferro, pois essa técnica é largamente utilizada para nitrogenação iônica de aços para melhorar as suas propriedades mecânicas, tornando esses aços mais resistentes ao desgaste [106 - 108].

Novamente, para comparar o desempenho desse novo sistema com o sistema original, fizemos os ensaios de nitrogenação do pó de Ferro com as mesmas faixas de parâmetros utilizados anteriormente, ou seja, pressão de trabalho de 5 a 15 Torr, temperatura de 400 a 550 C, composição da mistura da atmosfera nitretante de 80% de H_2 + 20% de N_2 a 90% de H_2 + 10% de N_2 e tempos de 2 a 5 horas de processo. Utilizamos um pó com granulometria de 30 μm , com 99,995% de pureza, fornecido pela Aldrich.

As amostras nitretadas foram analisadas por difração de Raios X (radiação Cu- $K\alpha$), Análise Termomagnética (ATM) e Microscopia Ótica.

5.4.6 - Resultados e Conclusões

Apresentamos na Figura 5.8 e Figura 5.9 os difratogramas de raios X de duas amostras (amostra #1 e #2, respectivamente) nitretadas no novo sistema, e na Tabela 5.2 são dados os parâmetros utilizados para a nitrogação dessas amostras.

Tabela 5.2: Parâmetros para nitrogação das amostras de Ferro

Amostra	Pressão (Torr)	Mistura (%)	Tempo (Horas)	Temperatura (°C)
#1	10	80% de H ₂ + 20% de N ₂	3	450
#2	15	90% de H ₂ + 10% de N ₂	5	550

Na Figura 5.8, podemos observar que temos a fase Fe₄N e também a presença de Ferro. A presença de Ferro se deve ao fato de que o tempo de nitrogação não foi suficiente para nitretar totalmente a amostra, que fica com uma microestrutura formada por uma camada superficial de nitreto e um núcleo de Ferro. A metalografia da amostra #1 é mostrada na Figura 5.10, onde podemos observar a camada superficial de nitreto Fe₄N e o núcleo de ferro de duas partículas de pó que são adjacentes.

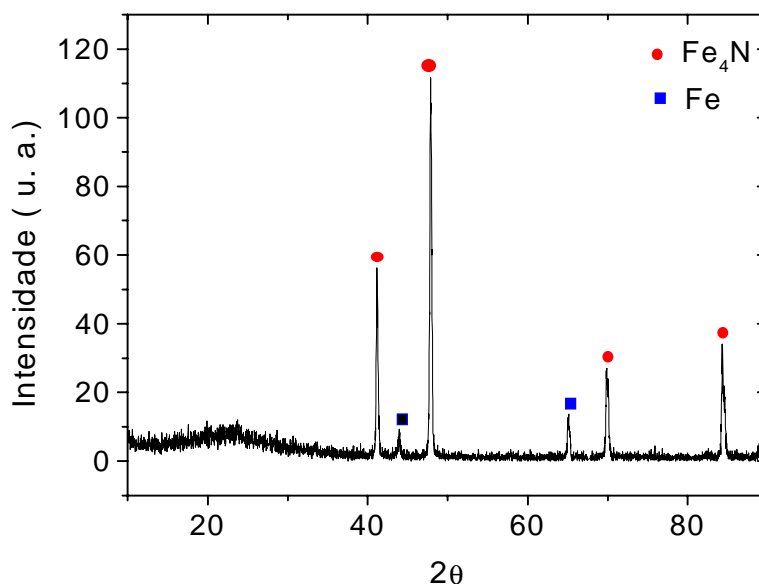


Figura 5.8: Difratograma de raios X para a amostra #1.

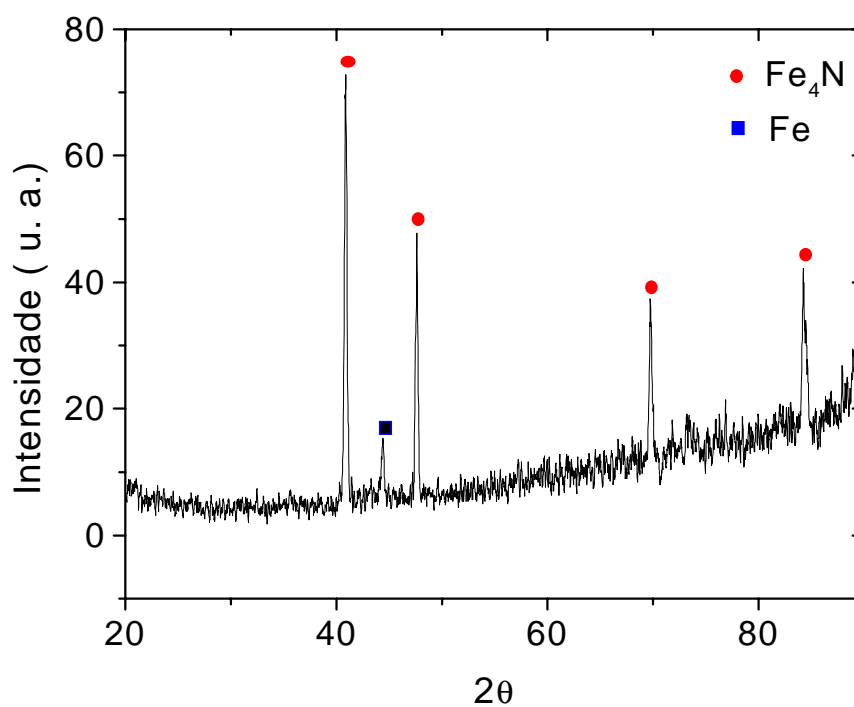


Figura 5.9: Difratoograma de raios X para a amostra #2.

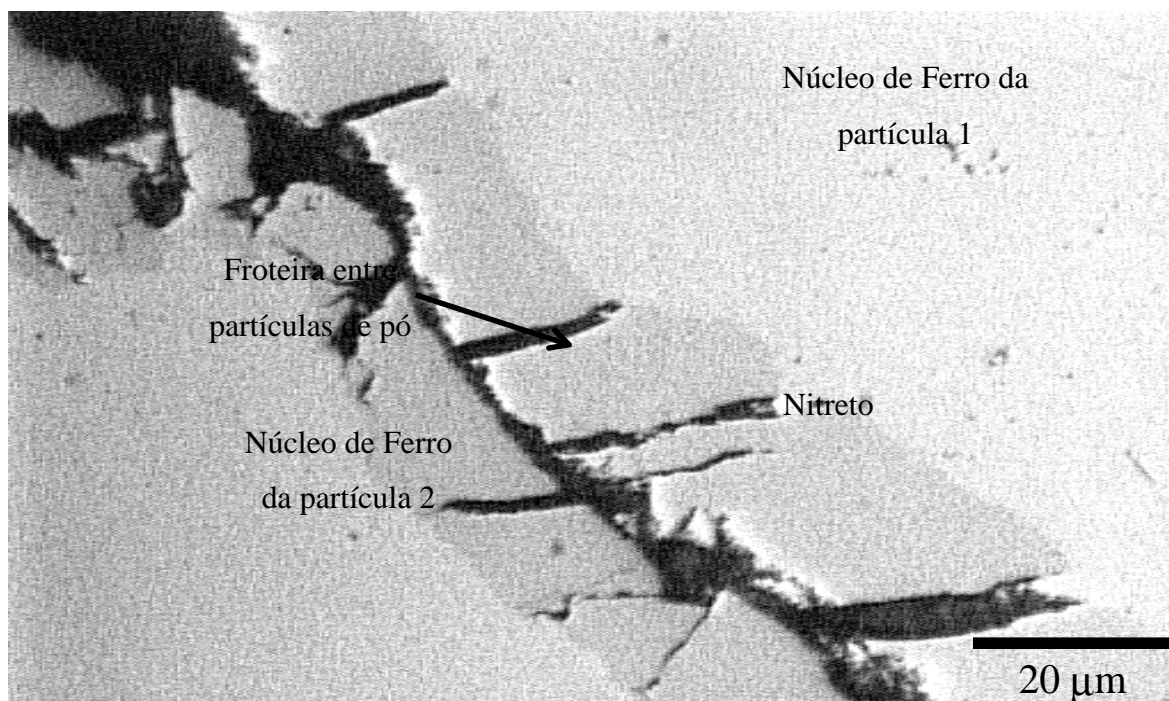


Figura 5.10: Micrografia do Ferro nitretado (amostra #1)

Na Figura 5.9, se observar que houve formação da fase Fe_4N e a quantidade de ferro presente na amostra é muito pequena. Podemos notar, da tabela 5.2, que para essa amostra o tempo de nitrogenação, bem como a pressão e temperatura, foram suficientes para saturar quase que completamente o pó de Ferro original. As partículas dessa amostra são formadas por uma camada muito extensa de nitreto e de um pequeníssimo núcleo de ferro. Observamos que nem todas as partículas do pó apresentam essa morfologia, pois o tempo de nitrogenação foi bastante longo.

O processo de nitrogenação dessas amostras se dá da seguinte maneira. Inicialmente a amostra é formada por uma camada superficial de nitreto, uma frente de transformação, uma frente de difusão e um núcleo de ferro. Inicialmente é formada a camada superficial de precipitados instáveis Fe-N, os quais posteriormente são estabilizados para Fe_4N e Fe_{2-3}N , esse último só se formando quando se trabalha com uma grande quantidade de Nitrogênio na mistura ($> 50\%$ de N_2). Esses compostos formam então a frente de difusão que penetra no grão, e à medida que aumentamos o tempo de nitrogenação, mais profunda fica a frente de difusão e portanto mais nitreto se forma.

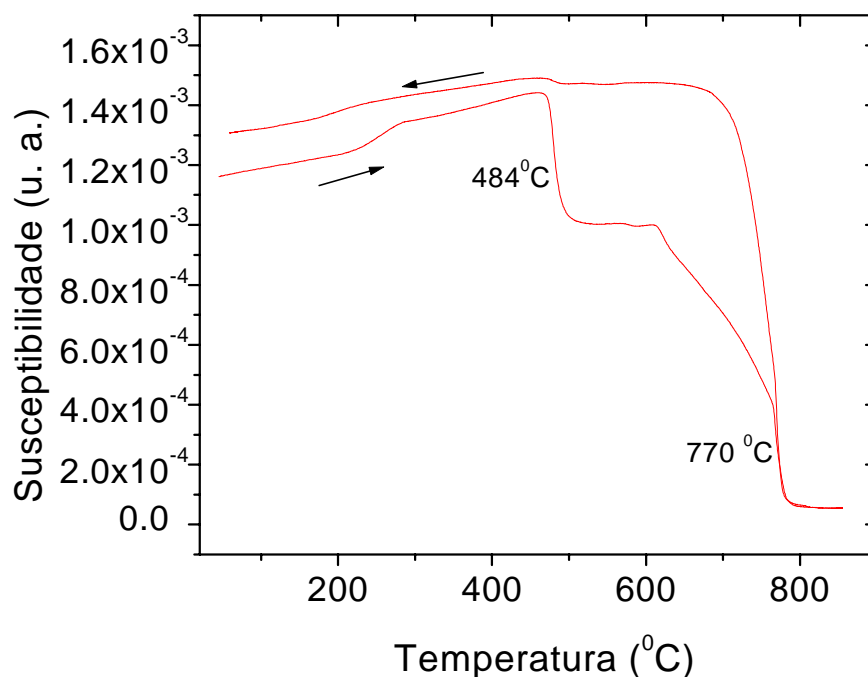


Figura 5.11: Medida de ATM para a amostra de Ferro nitretada (amostra #2).

Resultados de medidas de Análise Termomagnética para a amostra #2 são apresentados na Figura 5.11 acima.

Observamos dessas medidas de ATM que temos uma transição magnética em 484°C, que corresponde à transição da fase Fe_4N , e observamos também a transição correspondente ao Ferro em 770°C. Este Ferro está presente devido ao fato de, ao aquecermos a amostra para a medida de ATM, o Fe_4N se decompor em Nitrogênio livre e Ferro. Nessa medida temos também a presença de uma outra transição que não conseguimos identificar a que composto pertence. Pretendemos, em trabalho futuro, estudar melhor essas amostras de Fe-N e o mecanismo de sua decomposição.

Resultados de raios X e Análise Termomagnética estão em comum acordo com a literatura [106, 107], que mostra o excelente funcionamento do nosso sistema.

Capítulo 6

Nitrogenação a Plasma da Fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

Para fazermos um estudo sistematizado da nitrogenação da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ no plasma d. c. foi preparada uma sequência de amostras onde variamos a composição da mistura para nitrogenação, composta de Hidrogênio e Nitrogênio, e fixamos a pressão na câmara em 5 Torr, o tempo em 5 Horas e a temperatura do processo em 400°C . Todas as amostras foram preparadas com pó de granulometria menor que $30\text{ }\mu\text{m}$.

Para facilitar a leitura as amostras serão referenciadas da seguinte forma: amostra SmXH , onde o X é a quantidade de Hidrogênio usada na mistura para nitrogenação, variando de 10 a 90 %. Na tabela 6.1 apresentamos a composição da atmosfera nitretante para cada amostra.

Tabela 6.1: Composição da mistura para nitrogenação a plasma da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

Amostra	Comp. da mistura (%)
Sm10H	10 de H_2 + 90 de N_2
Sm20H	20 de H_2 + 80 de N_2
Sm30H	30 de H_2 + 70 de N_2
Sm40H	40 de H_2 + 60 de N_2
Sm50H	50 de H_2 + 50 de N_2
Sm60H	60 de H_2 + 40 de N_2
Sm70H	70 de H_2 + 30 de N_2
Sm80H	80 de H_2 + 20 de N_2
Sm90H	90 de H_2 + 10 de N_2

Na Figura 6.1 apresentamos medidas de ATM realizadas na amostra Sm10H. Podemos observar a presença várias transições magnéticas. Temos uma transição em 40°C , uma segunda transição, relativamente acentuada, em 250°C e uma terceira transição em 470°C , que é próxima da temperatura de transição do nitreto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$.

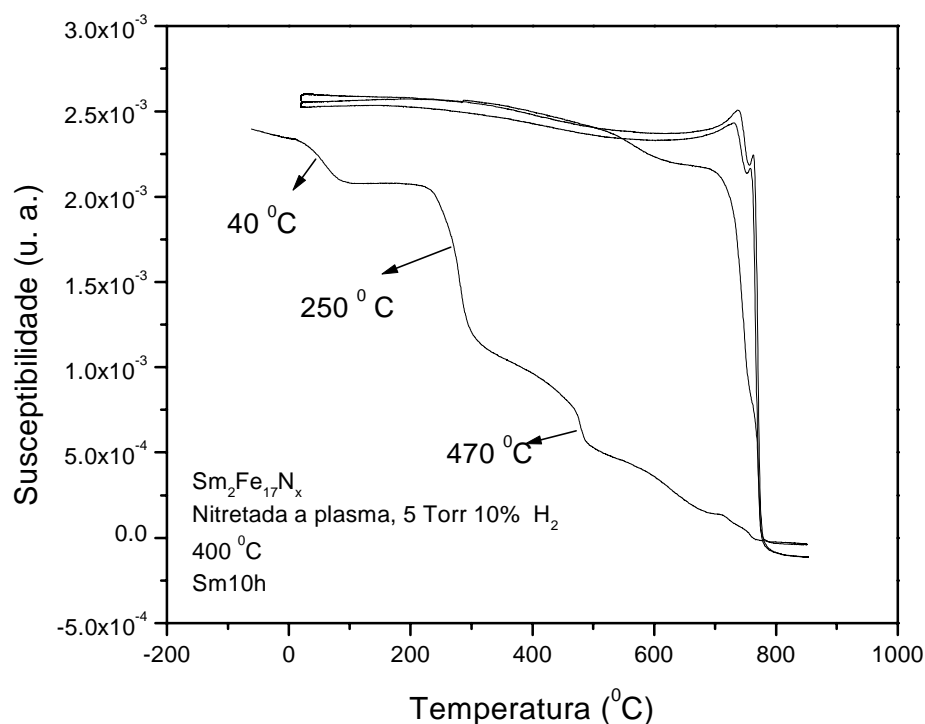


Figura 6.1: ATM da amostra Sm10H.

No entanto, não observamos transição correspondente à fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ pura, que estaria em 117°C . Observamos também a decomposição das fases para temperaturas acima de 550°C , porém o sinal da decomposição é bastante diferente do sinal observado quando temos apenas o nitreto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$. Ao aquecermos mais a amostra observamos um pequeno sinal em 770°C , que corresponde à transição do Ferro. No resfriamento da amostra temos presente apenas o sinal

muito forte da transição do Ferro, e não são observados sinais em outras temperaturas, o que indica que todas as fases foram decompostas devido ao aquecimento.

Difratograma de raios X para essa amostra é apresentado na Figura 6.2, e na Figura 6.3 é mostrado um difratograma para a amostra $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ sem nitrogênio. Quando comparamos com a Figura 6.2, podemos observar na Figura 6.12 que os picos na região $2\theta = 28$ a 32° não aparecem; notamos ainda que houve um alargamento dos picos nessa região e não se observa também picos da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ para a região $2\theta = 40$ a 44° . Vemos ainda a presença de um pico intenso por volta de 42° , porém um tanto alargado.

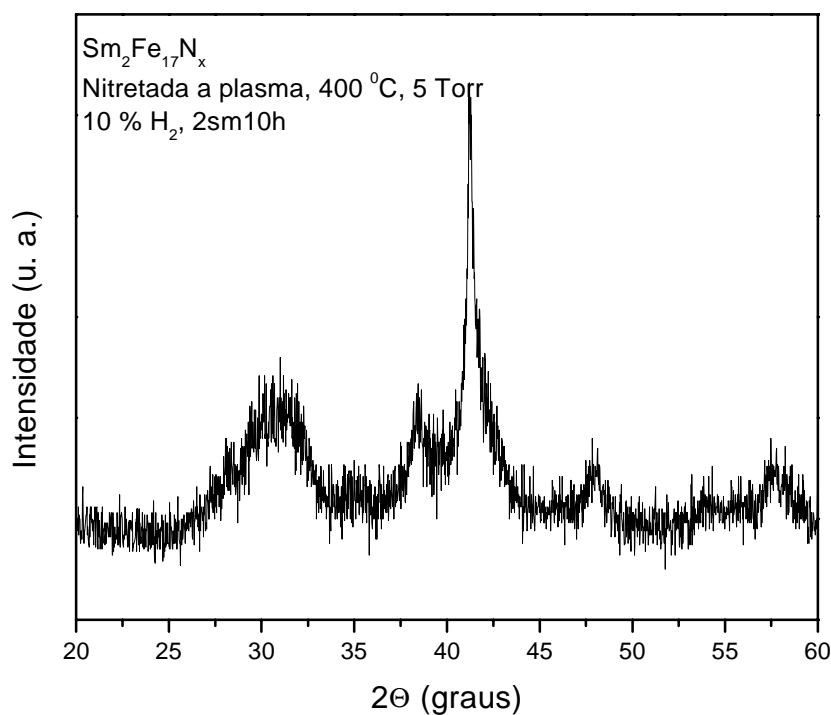


Figura 6.2: Difratograma de raios X da amostra Sm10H.

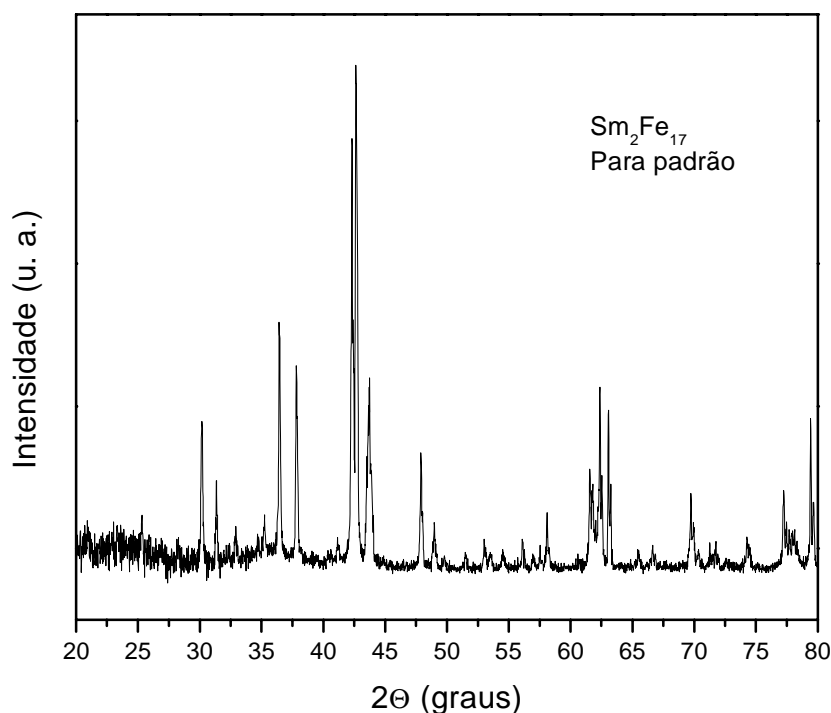


Figura 6.3: Difratoograma de raios X da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, para comparação.

Resultados semelhantes foram obtidos para as amostras preparadas com até 30% de Hidrogênio na mistura para nitrogenação. Nas Figura 6.4 e 6.5 apresentamos medidas de ATM para as amostras Sm_{20}H e Sm_{30}H , respectivamente. Como podemos ver, temos as mesmas três transições observadas anteriormente.

Na Figura 6.6 e 6.7, apresentamos difratogramas de raios X para a amostra Sm_{20}H e Sm_{30}H , que apresenta as mesmas características da amostra Sm_{10}H ; no entanto, observa-se a presença do pico bastante alargado próximo ao ângulo de 45° . Este pico foi indexado como o pico [006] da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e o pico do Fe livre.

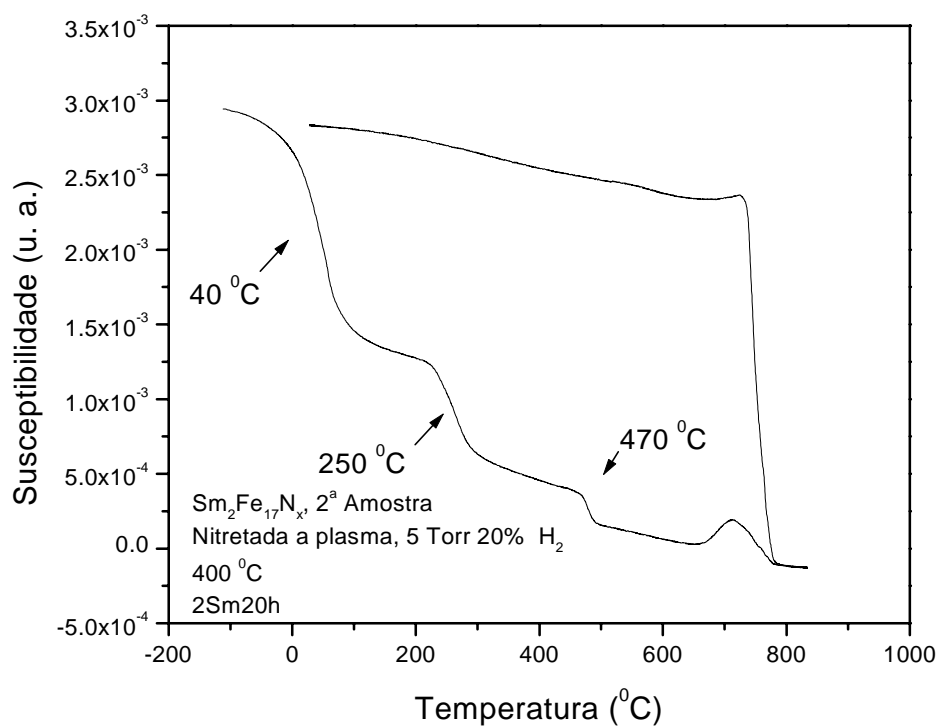


Figura 6.4: ATM para a amostra Sm20H.

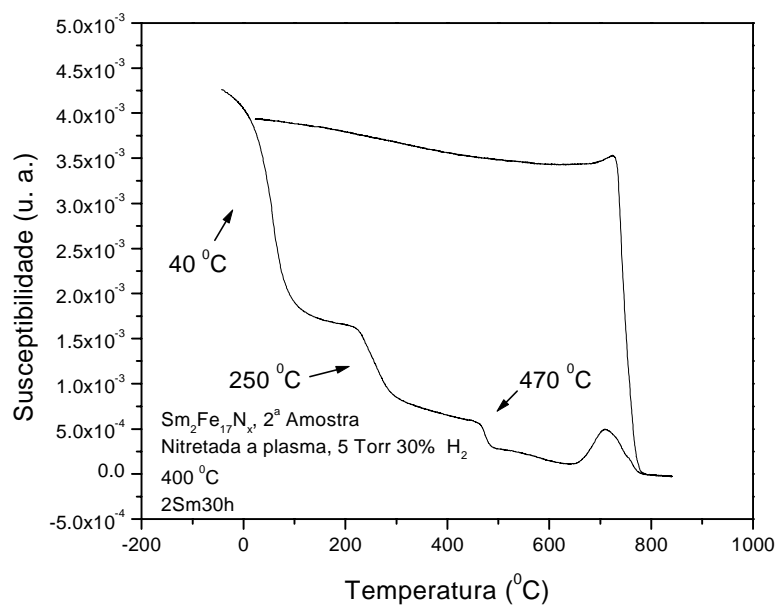


Figura 6.5: ATM para a amostra Sm30H.

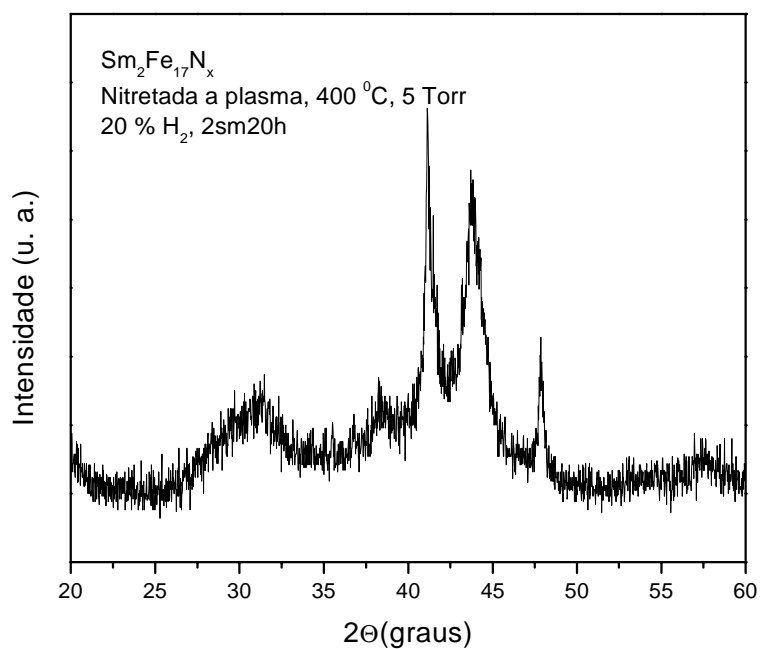


Figura 6.6: Difratoograma de raios X da amostra Sm20H.

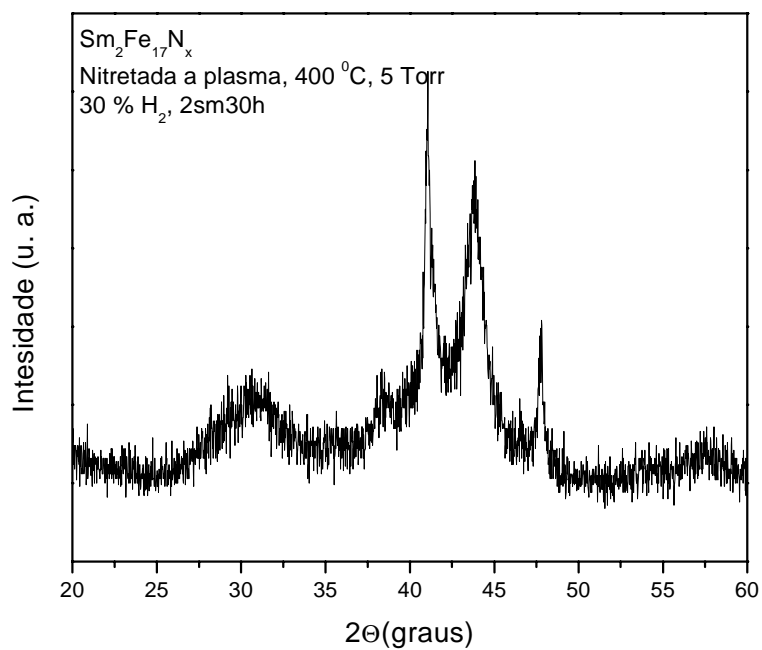


Figura 6.7: Difratoograma de raios X da amostra Sm30H.

Quando o conteúdo de hidrogênio na mistura para nitrogenação é de 40%, observamos uma mudança nas fases formadas. Na Figura 6.8 apresentamos medidas de ATM para a amostra Sm40H.

Notamos que há uma diminuição da transição a 40°C e da transição a 250°C. Há agora um aumento na transição a 470°C, indicando que há uma maior quantidade dessa última fase, que suspeitamos ser o nitreto Sm₂Fe₁₇N_{3-δ}.

O difratograma de raios X para essa amostra é apresentado na Figura 6.9; observamos ainda um alargamento dos picos na região $2\theta = 28$ a 32° , porém os picos da fase Sm₂Fe₁₇N_{3-δ} estão bem característicos; vemos ainda um pico, que é o do ferro, porém o pico se apresenta bastante alargado.

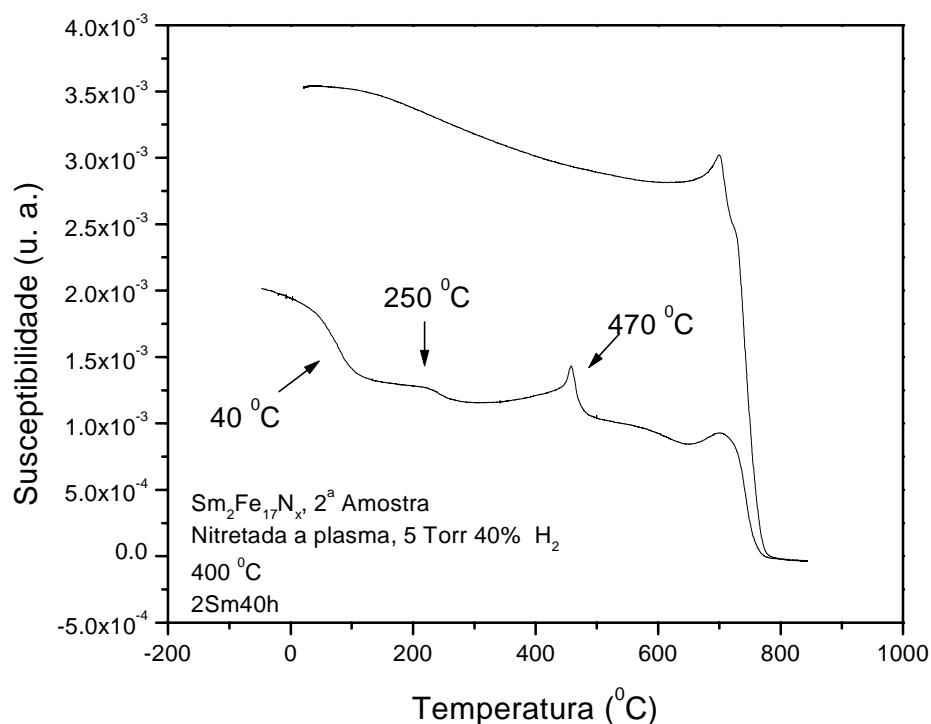


Figura 6.8: ATM para amostra Sm40H.

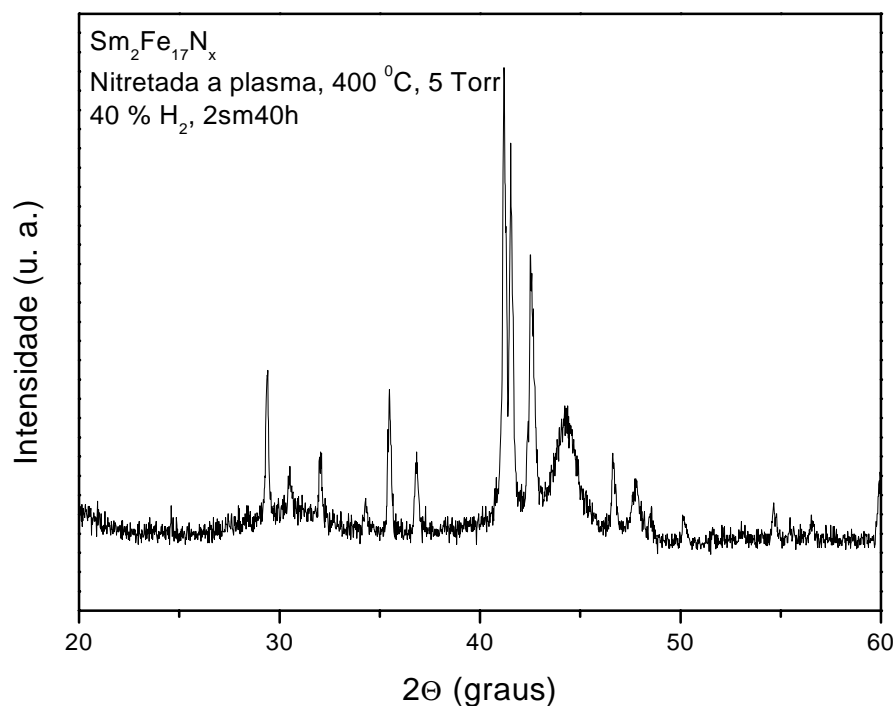
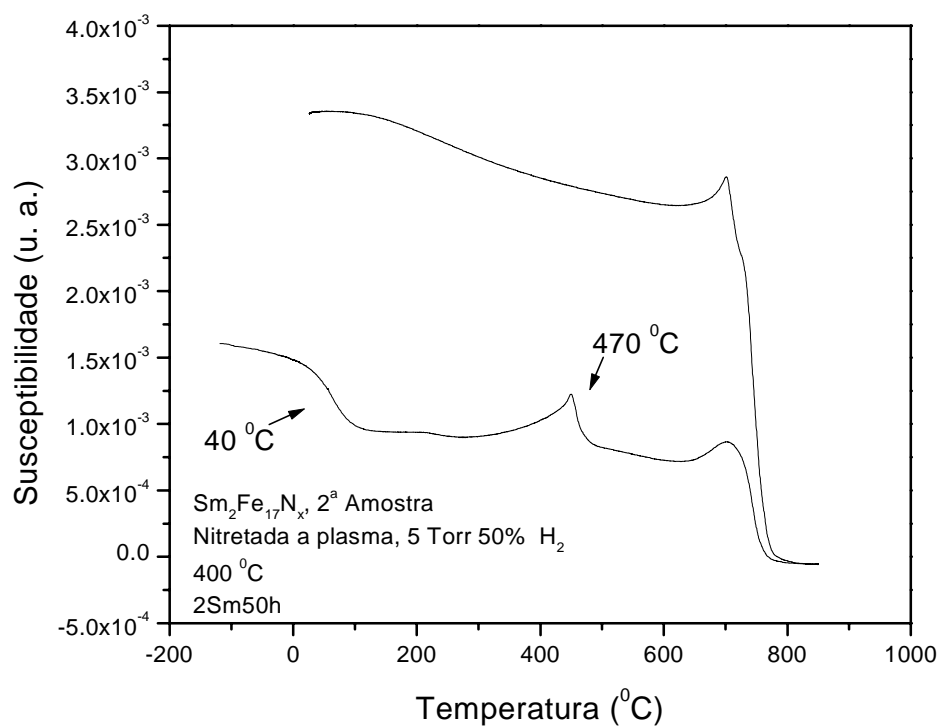
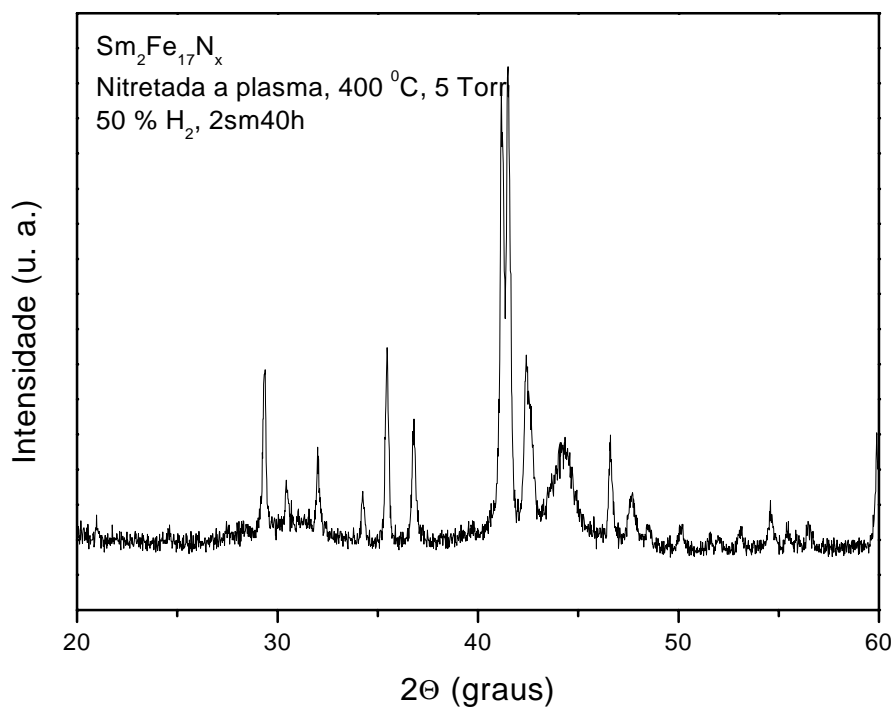


Figura 6.9: Difratoograma de raios X da amostra Sm40H.

Quando a composição da mistura passa a 50% de Hidrogênio temos a formação de apenas duas fases na amostra, como mostrado na Figura 6.10, onde apresentamos medidas de ATM para a amostra Sm50H; podemos ver a transição a 40°C e a transição a 470°C.

No difratograma de raios X dessa amostra, mostrado na Figura 6.11, não é perceptível mudança em relação à amostra Sm40H.

**Figura 6.10:** ATM para a amostra Sm50H.**Figura 6.11:** Difratoograma de raios X da amostra Sm50H

Nas medidas de ATM para a amostra Sm60H, observamos a presença de apenas uma transição a 470°C, como mostrado na Figura 6.12, indicando que as outras duas fases não foram formadas com 60% de hidrogênio na mistura para nitrogenação; vemos também a presença de grande quantidade de Fe.

No difratograma de raios X dessa amostra, mostrado na Figura 6.13, só observamos picos referentes à fase nitreto Sm₂Fe₁₇N₃₋₈ e ao Fe, o que confirma o resultado de ATM, com a formação de apenas uma fase, e a presença de Fe livre.

Esse mesmo padrão de formação de apenas uma fase e a presença de Fe livre foi observado também quando variamos a composição de Hidrogênio na mistura em até 90%, como confirmado em medidas feitas nas amostras Sm70H, Sm80H e Sm90H. Como podemos concluir desses dados, o Hidrogênio tem um papel fundamental na formação das fases nesse processo de nitrogenação a plasma.

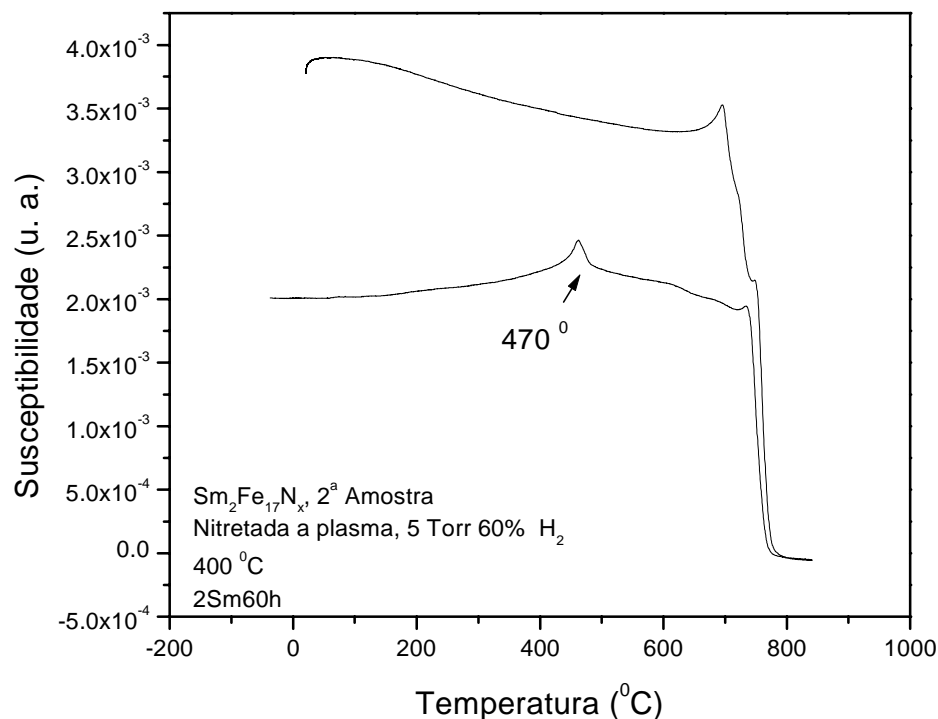
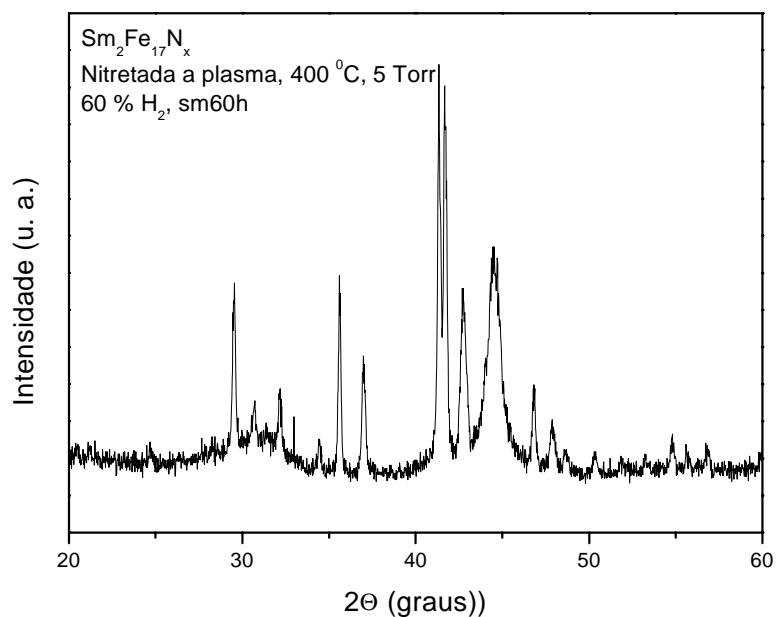
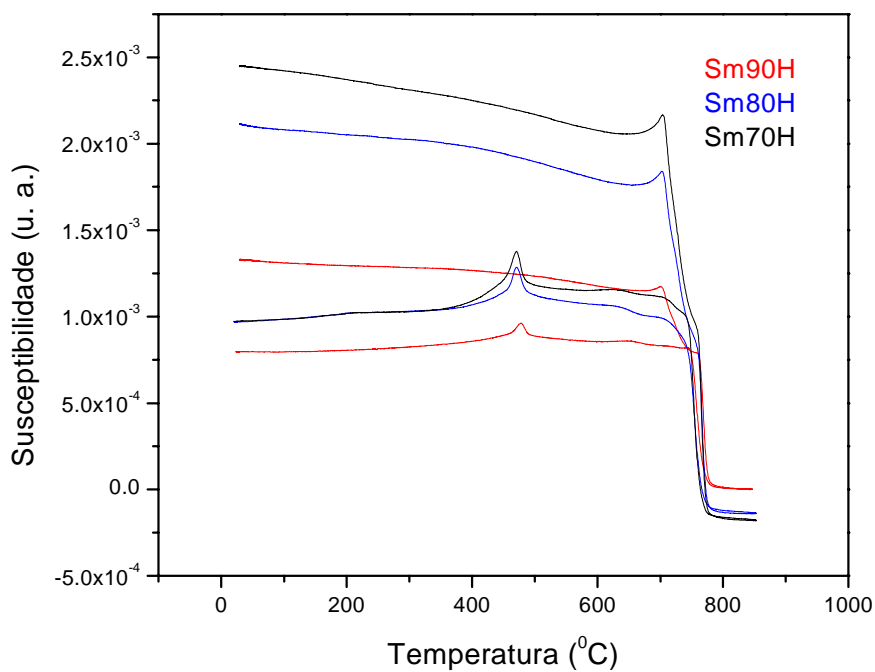


Figura 6.12: ATM para a amostra Sm60H.

**Figura 6.13:** Difratoograma de raios X para a amostra Sm60H.**Figura 6. 14** TMA Sm70H, Sm80H, Sm90H

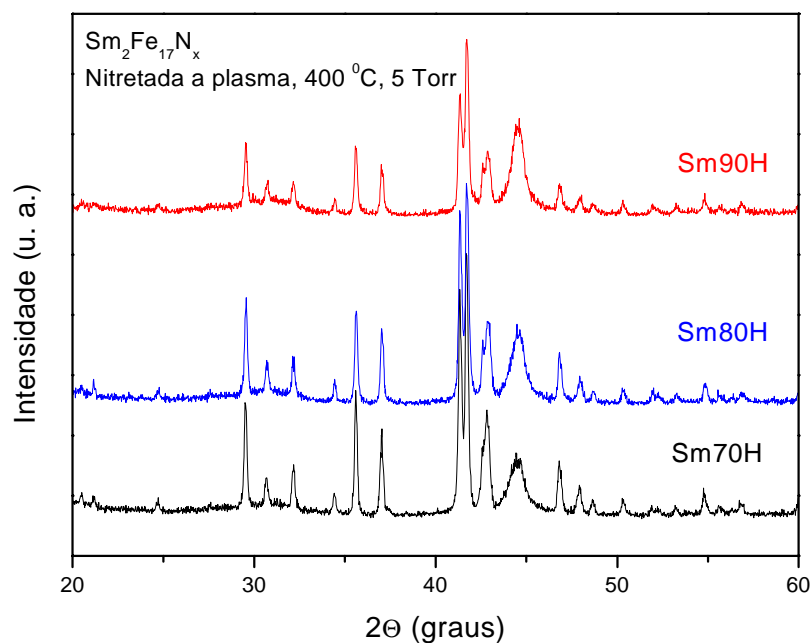


Figura 6. 15 DRX para Sm70H, Sm80H, Sm90H

Uma micrografia da amostra Sm40H está mostrada na Figura 6.16. Observamos claramente a presença de várias regiões da amostra com coloração diferente, o que mostra pelo menos 3 fases distintas.

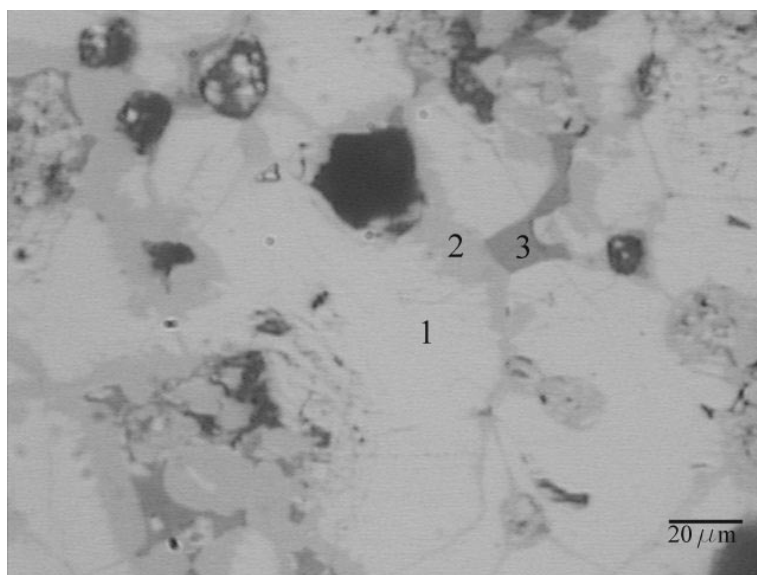


Figura 6.16: Micrografia da amostra Sm40H (500X).

Análises de microsonda eletrônica foram feitas em duas regiões diferentes da micrografia apresentada acima, utilizando a técnica de *Wavelength Dispersive Spectroscopy* (WDS), com padrão de Ferro e Samário, e obtendo o Nitrogênio por diferença. Essas medidas levaram à identificação dessas fases como mostrado na tabela 6.2 abaixo.

Tabela 6. 2: Resultados de Medidas de Microsonda para os compostos de $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ nitretados a plasma.

Região do grão	Porcentagem Atômica	Composto
Núcleo do grão	62.96% Fe 7.41% Sm 29.63% N	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_8$
Periferia do grão	44.44% Fe 14.81% Sm 40.74% N	$\text{Sm}_4\text{Fe}_{12}\text{N}_{11}$

Estes resultados indicam uma quantidade enorme de nitrogênio na amostra, e essa grande quantidade leva a uma amorfização da fase original, como foi mostrado nos difratogramas de raios X para as amostras preparadas com até 40% de hidrogênio na mistura para nitrogenação.

Na Figura 6.17 apresentamos os resultados das medidas de Espectroscopia Mössbauer realizadas numa amostra do nitreto de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ nitretado a plasma. Observamos neste espectro a presença de três conjuntos distintos de subspectros, assim descritos:

O primeiro conjunto referente à fase nitreto 2:17 saturada, com 4 sítios de Ferro não equivalentes e sete sítios magnéticos, ajustados com 7 subspectros magnéticos (sextetos), que é representada pela linha vermelha na Figura 6.17. Esta linha é resultante da soma dos sete sextetos com razões de intensidade 3:6:6:12:6:12:6 ou, de acordo com a notação de Wyckoff para os compostos romboédricos, $9d_3$, $9d_6$, $6c$, $18f_{12}$, $18f_6$, $18h_{12}$ e $18h_6$ relacionados ao nitreto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3.8}$, e apresentando deslocamento isomérico de -0.06 mm/s, desdobramento quadrupolar de -0.02 mm/s e campo hiperfino médio de 33,73 Tesla.

O segundo conjunto de subspectros, representado pela linha azul na Figura 6.17, apresenta uma distribuição de campo hiperfino de 16 Tesla, deslocamento isomérico de 0,224 mm/s e desdobramento quadrupolar de -0,05 mm/s.

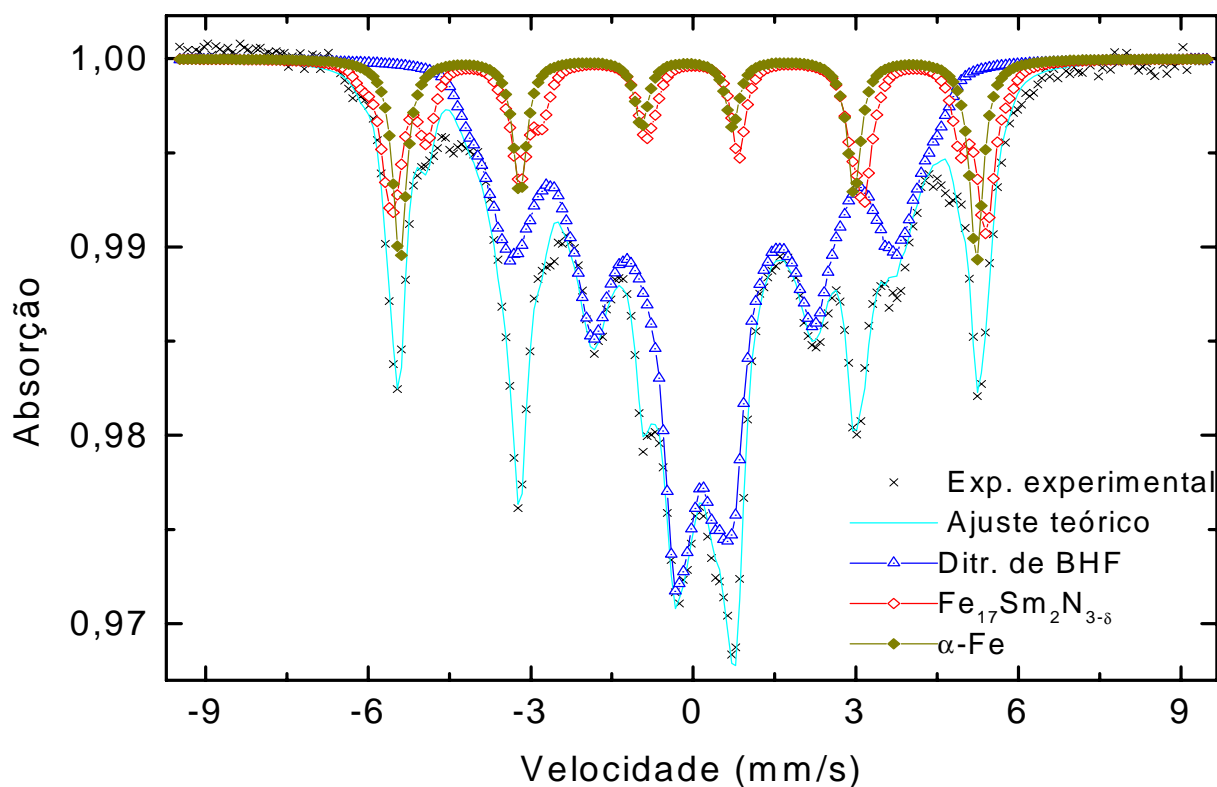


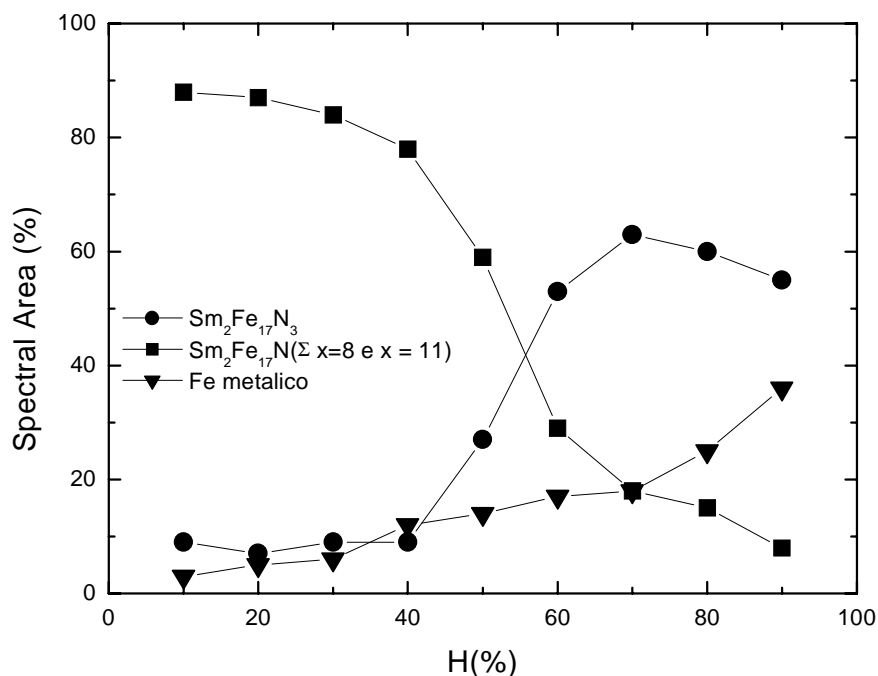
Figura 6.17: Espectro Mössbauer, à temperatura ambiente, da amostra de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ nitrogenada por plasma.

Esses são parâmetros típicos de campos de deformação não homogênea (Stress-Strain Field, S. S. F.), que sugere a presença da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ bastante saturada com nitrogênio. O terceiro e último conjunto está relacionado com a presença do $\alpha\text{-Fe}$, linha amarela na Figura 6.17, que mostra um subspectro magnético (sexteto) advindo da disproporção do 2:17 durante a nitrogenação. Seus parâmetros hiperfinos, bem como os parâmetros hiperfinos das fases presentes na amostra e suas quantidades relativas, são dadas na Tabela 6.3.

Tabela 6. 3: Parâmetros hiperfinos e percentagens relativas das fases da amostra $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ nitrogenada por plasma.

Fases	$\langle IS \rangle$ mm/s	$\langle \delta q \rangle$ (mm/s)	$\langle B_{hf} \rangle$ (T)	Área (%)
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-8}$	-0.060	-0.02	33,73	18
S.S.F.	0.224	-0.05	16,01	70
α -Fe	-0.112	0.01	33,00	12

Na Figura 6. 18 apresentamos a área espectral para cada fase, e podemos observar que a quantidade de Fe aumenta com o aumento da quantidade de H_2 na atmosfera de nitrogenação.

**Figura 6. 18** Área espectral de cada fase das amostras versus quantidade de H_2 .

Todos os dados acima apresentam características de uma grande quantidade de nitrogênio na amostra; isso é característico de quando se observa o alargamento do difratograma de raios X. A análise de microsonda leva a confirmar esse resultado, e a análise de Mössbauer corrobora as conclusões acima, e está de comum acordo com os resultados obtidos com raios X e ATM, ou seja, à medida que aumentamos o Hidrogênio na atmosfera de nitrogenação há uma diminuição na formação dos nitretos ricos em N_2 , um aumento na quantidade de nitreto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ e aparecimento de uma considerável quantidade de Fe livre na amostra.

Ímãs de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ revestidos com Sn

Como mostrado no capítulo anterior, os nitretos obtidos pela nitrogação a plasma não são apropriados para fabricação de ímãs permanentes, pois as amostras com o nitreto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ apresentam uma grande quantidade de Fe, o que compromete a qualidade do ímã. Para a fabricação dos ímãs optamos por obter os nitretos no sistema Sieverts, com as amostras nitrogenadas a 400 C, utilizando o procedimento de operação do sistema descrito no capítulo 4, seção 4.6.

Afim de observarmos alguma fase formada entre o Sn depositado quimicamente e o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, fizemos difratometria de raios X de um pó microencapsulado e posteriormente tratado a plasma. O resultado dessa medida é apresentado na Figura 7.1.

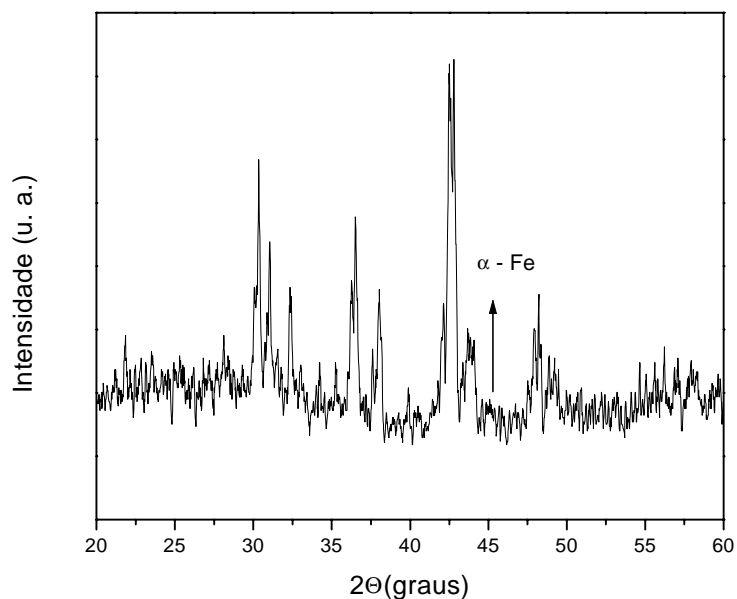


Figura 7.1: Difratograma do pó $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3/\text{Sn}$ e tratado a plasma.

Observamos que não temos uma quantidade apreciável de Ferro livre, e não conseguimos identificar no difratograma picos referentes ao Estanho puro ou a alguma fase de Estanho com Fe.

O resultado apresentado na figura 7.1 já era esperado, visto que a quantidade de Estanho depositado pelo processo químico é bem pequena, cerca de 2% em massa.

Medida de ATM feita nesse pó é apresentada na Figura 7.2. Novamente não se observa alteração na fase nitreto, mais uma indicação de que a quantidade de Sn depositada é bem baixa.

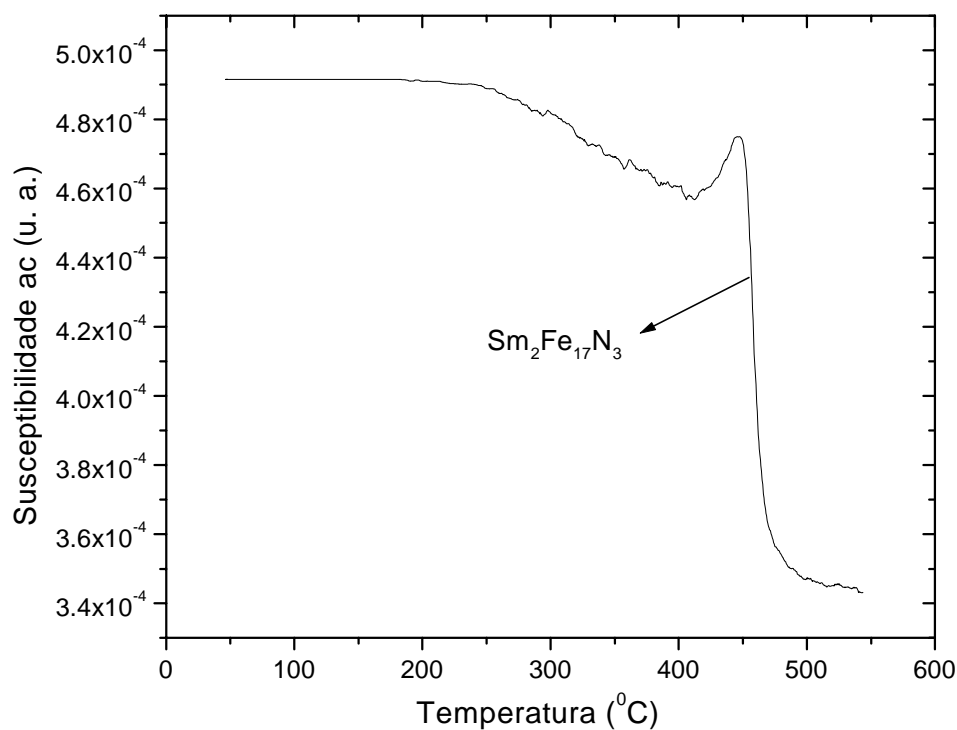


Figura 7.2 ATM do pó $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3/\text{Sn}$ e tratado a plasma.

Para observarmos o grau de orientação da amostra após a sinterização no plasma fizemos um difratograma de raios X de uma pastilha sinterizada a plasma após a orientação dos grãos. A medida foi feita de forma que o eixo de orientação da pastilha fosse perpendicular à direção de incidência do feixe de raios X.

Na Figura 7.3 é apresentado o resultado dessa medida. Podemos observar nessa figura a forte reflexão do plano [006], e não temos sinal de reflexão de outros planos, o que indica uma boa orientação dos grãos da pastilha. Vemos também uma reflexão em aproximadamente 45° , que corresponde a um pouco de Ferro livre presente na amostra, porém em baixa quantidade.

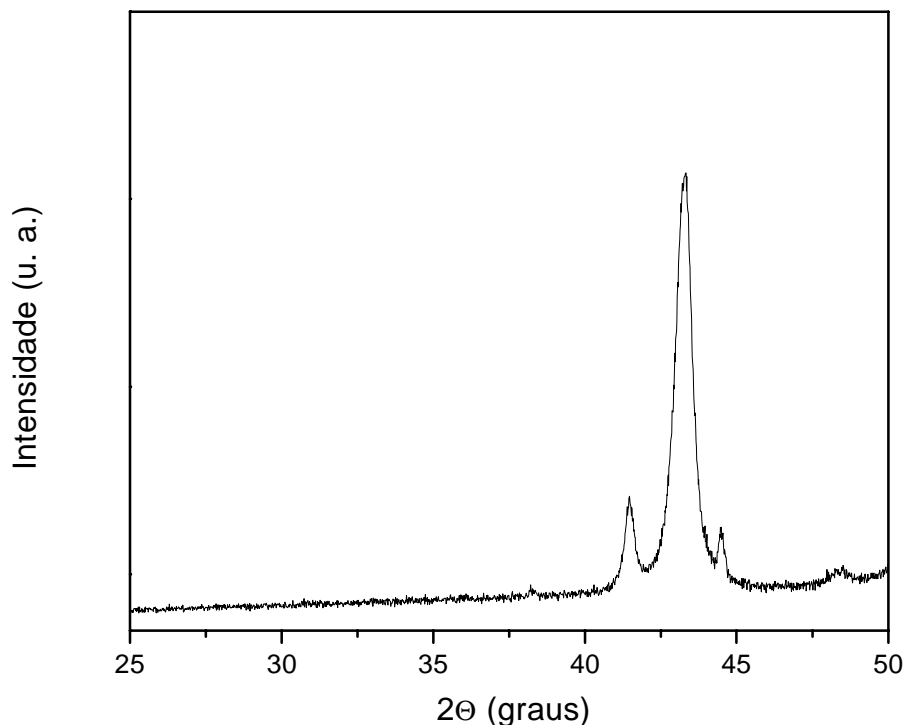


Figura 7.3: Resultados de difração de raios X para um ímã permanente de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ aglutinado com Sn, a incidência do feixe é perpendicular à direção de orientação do ímã.

Medidas de magnetização, à temperatura ambiente, de um ímã $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ aglutinado com Sn depositado quimicamente são mostradas na figura 7.4 (a massa do ímã é de 0,025g). Observamos dessa curva uma magnetização de saturação (M_S) de 3,62 emu e remanência (B_R) de 2,34 emu. O valor de M_S dessa amostra leva a um valor de 145 emu/g.

Observamos também na curva da figura 7.4 um valor de campo coercivo (H_C) de 0,46 T. Podemos associar esse valor de campo coercivo diferente da literatura ao fato de estarmos trabalhando com grãos de pó menores que $5\ \mu\text{m}$ (sendo que esta é nossa menor peneira), ou seja, a nossa amostra possui grãos de até $5\ \mu\text{m}$. Para obter um bom valor de campo coercivo, deveríamos trabalhar com grãos de no máximo $2\ \mu\text{m}$, que constituem partículas monodomínios para essa fase.

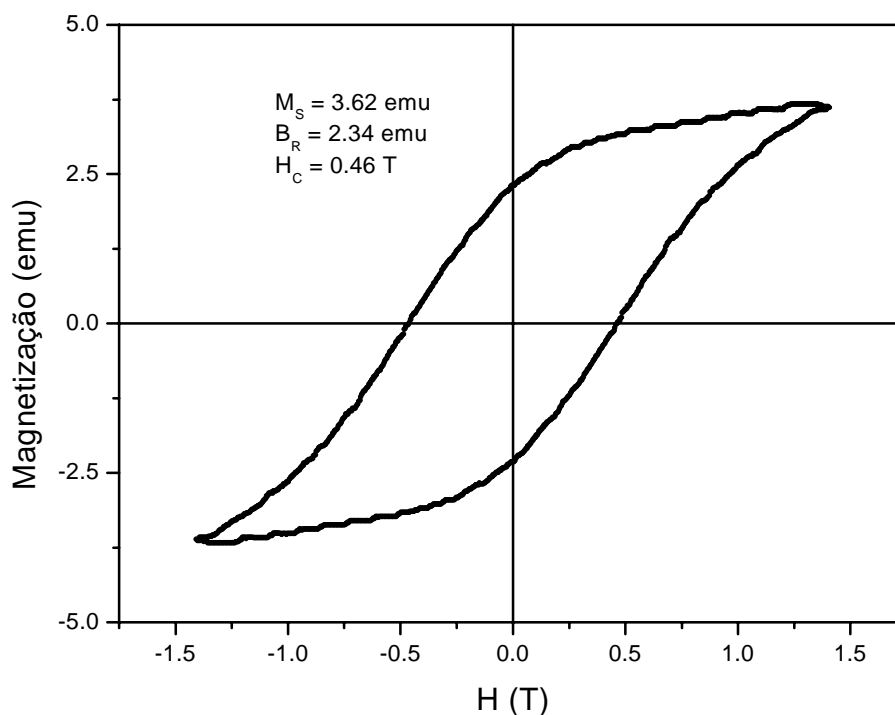


Figura 7.4: Curva de magnetização de um ímã de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ aglutinado com Sn depositado quimicamente.

Dos valores de H_C , B_r e M_S obtidos, podemos concluir que: a quantidade de Ferro livre na amostra não compromete as propriedades magnéticas do nitreto; e que procedimentos tomados desde a preparação do pó de 17:2 até a preparação do nitreto com Estanho são adequados para se obter amostras de boa qualidade.

A partir dos dados de magnetização apresentados na figura 7.4, obtivemos o produto energia máximo (BH_{max}) para esse ímã, obtendo 11.5 MGOe, como mostrado na figura 7.5. Para o cálculo consideramos a massa apenas do nitreto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, ou seja não foi levada em conta a massa do Sn depositado.

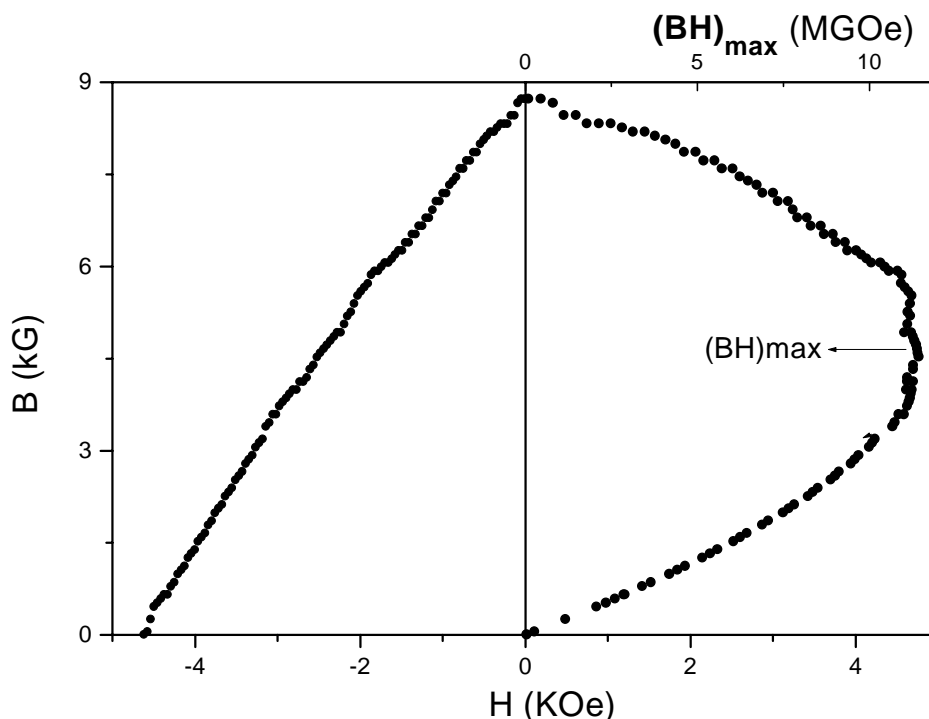


Figura 7.5: Produto energia máximo para o ímã $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ revestido com Sn.

A pastilha foi quebrada ao meio e em uma das faces foram realizadas fotos de elétrons secundários. Na figura 7.5 mostramos a foto de uma dessas superfícies. Podemos ver várias regiões de cor branca em volta dos grãos. Medidas de microsonda realizadas nessa região mostraram que ela é composta apenas de Estanho. Isto mostra que o Sn adere bem à superfície dos grãos, recobrando-os perfeitamente, e com isso temos uma suavização da superfície dos grãos e portanto eliminação de regiões de domínios reversos. Isto é confirmado pelas medidas de magnetização. Esses resultados mostram também que o processo de sinterização a plasma é eficiente, pois não é observada a formação de óxido.

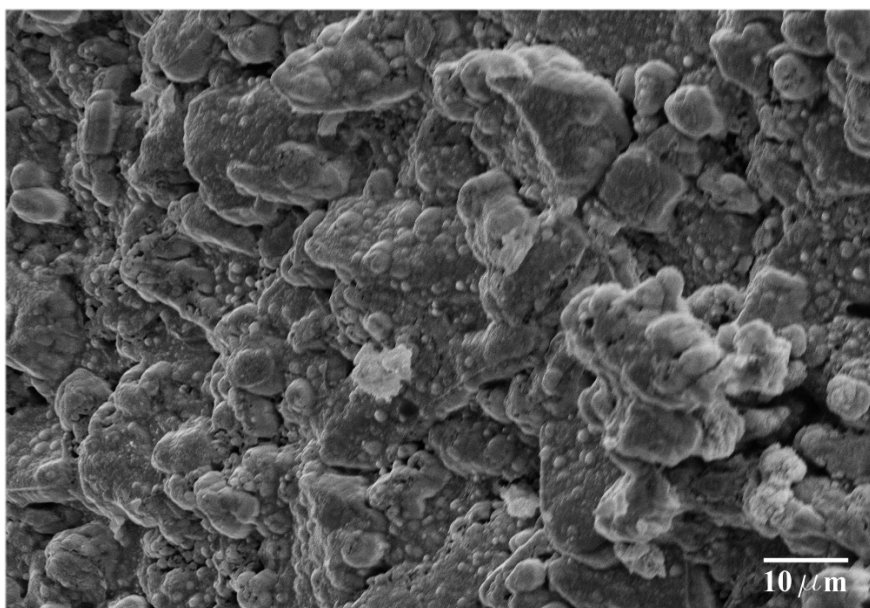


Figura 7.6:Imagens de elétrons secundários de um pó $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ com Sn depositado quimicamente.

Na figura 7.6 apresentamos um detalhe em que temos um filete entre dois grãos, e medidas de microsonda feitas nessa região mostram que se trata de Sn. Essa foto mostra a soldagem dos grãos pelo Sn depositado quimicamente, sendo que esta solda ocorre no resfriamento da amostra após a sinterização a plasma, visto que a sinterização se dá a 250°C , de modo que o Sn funde e molha os grãos.

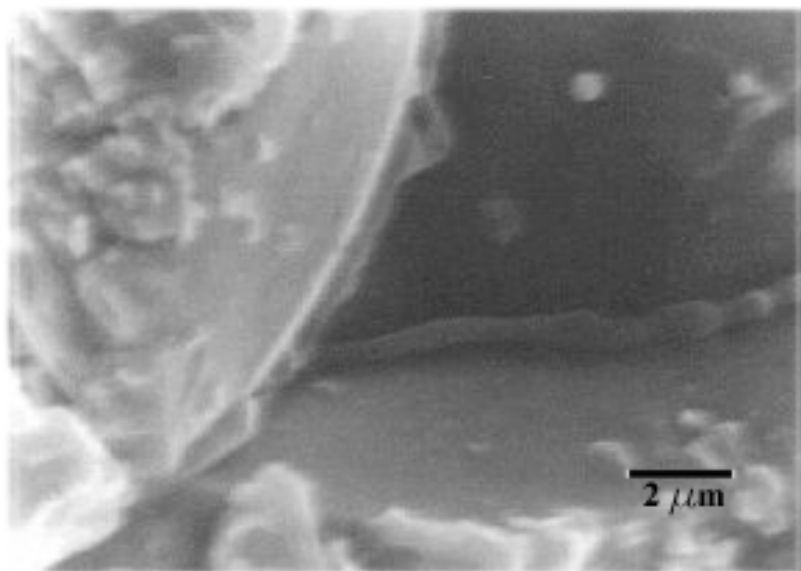


Figura 7.7: Detalhe de um filete de Sn entre dois grãos de nitreto.

Conclusões

8.1 Fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ nitrogenada a plasma d. c.

- a) A variável dominante no processo da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ por plasma é a quantidade de H_2 na atmosfera nitretante.
- b) O tempo de nitrogenação faz com que esse método seja bem superior ao método tradicional .
- c) Para atmosfera composta de mais de 60% de H_2 , temos a destruição total da fase original ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$).

8.2 Ímãs aglutinados com Sn depositado quimicamente

- a) O método de deposição química permite usar pouco Sn.
- b) A sinterização a plasma é eficiente para remover o Oxigênio.
- c) A sinterização a plasma não promove formação de fases.
- d) Os ímãs produzidos apresentam boa qualidade.

8.3 Sugestões para Trabalhos Futuros.

- a) Caracterização dos novos nitretos obtidos a partir da nitrogação a plasma.
- b) Estudo do Mecanismo de nitrogação a plasma das fases $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$.
- c) Um estudo detalhado para esclarecer porquê surge o Ferro livre quando temos mais de 60% de Hidrogênio na atmosfera nitrogenante.
- d) Estudar o uso do método de deposição por via química para outros metais
- e) Realizar um estudo sistematizado da viabilidade industrial do método de deposição de metais para fabricação de ímãs permanentes.

*Capítulo 9***Referências**

- [1] J. P. Jabucowisk, “Magnetism and Magnetic Materials”, The Institute of Metals, 1987.
- [2] R. J. Parker, *Advances in Permanent Magnetism*, John Wiley e Sons, 1990.
- [3] J. Ormerod, S. Constantinides, *J. Appl. Phys.* 81(8) 1997, 4816.
- [4] J. J. Croat, *J. Appl. Phys.* 81(8) 1997, 4804.
- [5] J. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Chapman and Haal, 1991.
- [6] G. H. M. Koper, M. Terpstra, *Improving The Properties Of Peranent Magnets*, Eelsevier Applied Science, 1991.
- [7] J. M. D. Coey, H. Sun *J. Magnet. Magnet. Mater.* 87 (1990) L251
- [8] Y. Otani, A. Moukarika, H. Sun, J. M. D. Coey, *J. Appl. Phys.* 69(9) 1991, 6735.
- [9] B. D. Cullity, *Introduction To Magnetic Materials* Addison-Wesley, 1972.
- [10] R. C. Araújo, *Relações de Fases e Propriedades Magnéticas de Ligas $(\text{Sm}_{1-x}\text{MM}_x)_2\text{Fe}_{17}$ e Seus Nitretos*, MM = Mischmetal, Tese de Mestrado, DFTE -UFRN, 1994.
- [11] A. A. Coelho, *Tese do Doutorado – IFGW-UNICAMP-1997*.
- [12] K. J. Sternat, G., Hoffer, *J. Appl. Phys.* 38, 1001, 1967
- [13] K. H. J. Buschow, P. A. Neastepad, F. F. Westendarp *J. Appl. Phys.* 40, 4029 1969.
- [14] D. K. Dos *IEEE Trans. Magn.* 214, 1969
- [15] D. L. Martin, M. G. Benz, *Cobalt* 50(11), 1971.
- [16] R. E. Cech, *J. Metal* 26, 1974.
- [17] H. Fujii, H. Sun, in: K.H.J. Buschow (Ed.), *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 9, North-Holland, Amsterdam, 995, p. 303.
- [18] J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, F. E. Pinkerton, *J. Appl. Phys.* 55, 2083, 1984.
- [19] O. B. G. Assis, *Tese de Doutorado, DEMA – UFSCAR*, 1993.
- [20] H. Imai, T. Iriama, *Technical Report 228547/88*, Japanese Patent, 1988.
- [21] K. Kobayashi, T. Iriama, N. Smaoka, A. Sudo, N. Kashiwaya, *Magnetic Materials Containing Rare-Earth Element, Iron, Nitrogen, Hidrogen and Oxigen*, Technical Report 0-417-733-A2, European Patent Appl., 1989.

- [22] T. Iriama, K. Kobayashi, H. Imai, Magnetic Materials Containing Rare-Earth Element, Iron, Nitrogen and Hydrogen. Technical Report 0-369-097-A1, European Patent Appl., 1989.
- [23] D. Givard, R. Lemaire, IEEE Trans. Magn. 10, 109, 1974.
- [24] R. F. Sabiryanov, S. S. Jaswal, Phys. Rev. B 57, 7767, 1998.
- [25] X. I. Rao, R. SSskomski, Q. N. Qu, J. M. D. Coey, Physc.Stat. Sol. (B) 186, 1994 K23
- [26] Z.W. Li, A.H. Morrish, Phys. Rev. B 55 (1997) 3670.
- [27] R.F. Sabiryanov, S.S. Jaswal, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 155.
- [28] H. Fujii, K. Koyama, K. Tatami, S. Mitsudo, M. Mo-tokawa, T. Kajitani, Y. Morii, P.C. an" eld, Physica B 237-238 (1997) 534.
- [29] Q.-N. Qi, H. Sun, R. Skomski, J.M.D. Coey, Phys. Rev. B 45 (1992) 12278.
- [30] T. Beuerle, M. FaKhnle, Phys. Stat. Sol. (b) 174 (1992) 257.
- [31] P. Ubele, K. Hummler, M. FaKhnle, Phys. Rev. B 53 (1996) 3296.
- [32] J. Kanamori, Prog. Theor. Phys. Supp. 101 (1990) 1.
- [33] S.S. Jaswal, W.B. Yelon, G.C. Hadjipanayis, Y.Z. Wang, D.J. Sellmyer, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 644.
- [34] H. Tanaka, H. Harima, T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida, Y. Nakata, Y. Hirotsu, J. Magn. Magn. Mater. {177}181 (1998) 1468.
- [35] Y.-P. Li, H.-S. Li, J.M.D. Coey, Phys. Stat. Sol. (b) 166 (1991) K107.
- [36] M. Kuz'min, J.M.D. Coey, Phys. Rev. B 50 (1994) 12553.
- [37] R. Skomski, M. Kuz'min, J.M.D. Coey, J. Appl. Phys. 73 (1993) 6934.
- [38] M. Katter, J. Wecker, C. Kuhrt, L. Schultz, R. GroKssinger, J. Magn. Magn. Mater. 114 (1992) 35.
- [39] M. Katter, J. Wecker, C. Kuhrt, L. Schultz, X.C. Kou, R. Grossinger, J. Magn. Magn. Mater. 111 (1992) 293.
- [40] M.Q. Huang, Y. Zheng, K. Miller, J.M. Elbicki, W.E. Wallace, R. Obermeyer, J. Magn. Magn. Mater. 102 (1991) 91.
- [41] H. Kawamoto, H. Ishikaza, S. Yasuda, K. Takeya, T. Ishikawa, K. Ohmori, Digests of the 21st Annual Confer-ence on Magnetism in Japan, 1997, p. 371.
- [42] O. Kubaschewski, Iron-Binary Phase Diagrams Springer Verlag, 1982
- [43] X. Chen, Z. Altounian, J. Appl. Phys. 75 (1994) 6012.
- [44] A.E. Platts, I.R. Harris, J.M.D. Coey, J. Alloys Compounds 185 (1992) 251.

-
- [45] B. Saje, A.E. Platts, S. Kobe Besenicar, I.R. Harris, D. Kolar, IEEE Trans. Magn. 30 (1994) 690.
- [46] B. Gebel, M. Kubis, K.-H. MuKller, J. Magn. Magn. Mater. 174 (1997) L1.
- [47] K. Schnitzke, L. Schultz, J. Wecker, M. Katter, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 2853.
- [48] J. Ding, P.G. McCormick, R. Street, J. Alloys Compounds 189 (1992) 83.
- [49] M. Katter, J. Wecker, L. Schultz, J. Appl. Phys. 70 (1991) 3188.
- [50] R. Skomski, S. Brennan, Q. N. Qi, J.M.D. Coey J. Magn. Magn. Mater. 158 (1995) 299.
- [51] M. Takahashi, H. Takahashi, H. Nashi, H. Shoji, T. Wakiyama, M. Kuwubara, J. Appl. Phys. 79 (1996) 5564.
- [52] J.M.D. Coey, J. Magn. Magn. Mater. 159 (1996) 80.
- [53] R. Skomski, J.M.D. Coey, J. Appl. Phys. 73 (1993) 7602.
- [54] Y.D. Zhang, J.I. Budnick, W.A. Hines, J. Appl. Phys. 79 (1996) 4596.
- [55] Y.D. Zhang, J.I. Budnick, W.A. Hines, N.X. Shen, J.M. Gronek, J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 1201.
- [56] C. C. ,Colucci, Dissertação de Doutorado, IFGW – Unicamp, 1993
- [57] C. C. , Colucci, S. Gama, F. A. O. Cabral, IEEE Trans. Magn. 28(5):2578 (1992)
- [58] C. C. , Colucci, S. Gama, L. C. Labaki, C. A. Ribeiro, J. alloys Comp., 189:45 (1992).
- [59] C. C. , Colucci, S. Gama, L. C. Labaki, C. A. Ribeiro, J. Magn. Magn. Matter, 125:161 (1993).
- [60] A. Teresiak, B. Gebel, A. Handstein, N. Mattern, H. Klose, K.-H. MuKller, Fres. J. Anal. Chem. 361 (1998) 674.
- [61] H. Fujii, K. Tatami, K. Koyama, J. Alloys Compounds 236 (1996) 156.
- [62] O. Isnard, S. Miraglia, J.L. Soubeyroux, D. Fruchart, J. Alloys Compounds 190 (1992) 129.
- [63] R. Skomski, S. Brennan, J.M.D. Coey, Phys. Stat. Sol. (a)139 (1993) K11.
- [64] A. Fukuno, T. Hidaka, T. Yamamoto, H. Nakamura, J. Appl. Phys. 83 (1998) 6917.
- [65] B.-P. Hu, X.-L. Rao, J.M. Xu, G.-C. Liu, Y.-Z. Wang, X.-L. Dong, D.-X. Zhang, M. Cai, J. Appl. Phys. 74 (1993) 489.
- [66] T. Mashimo, S. Tashiro, S. Hirosawa, K. Makita, J. Appl. Phys. 80 (1996) 356.
- [67] X. Chen, Z. Altounian, J.O. StroKm-Olsen, J. Appl. Phys. 81 (1997) 4557.
- [68] K. Kobayashi, T. Iriyama, T. Yamaguchi, H. Kato, Y. Nakagawa, J. Alloys Compounds 193 (1993) 235.
- [69] J. Jakubowicz, M. Jurczyk, J. Alloys Compounds 266 (1998) 318.
-

- [70] S. Suzuki, S. Suzuki, M. Kawasaki, J. Appl. Phys. 76(1994) 6708.
- [71] H. Kronmüller, K.-D. Durst, M. Sagawa, J. Magn. Magn. Mater. 74 (1988) 291.
- [72] A. Fukuno, C. Ishizaka, T. Yoneyama, Proc. Twelfth International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, Canberra, 1992, p. 60.
- [73] K. Kobayashi, R. Skomski, J.M.D. Coey, J. Alloys Compounds 222 (1995) 1.
- [74] S. Suzuki, T. Miura, M. Kawasaki, IEEE Trans. Magn. 29 (1993) 2815.
- [75] K. Machida, H. Izumi, A. Shiomi, M. Iguchi, G. Adachi, Proceedings of the Fourteenth International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, World Scientific, Singapore, 1996, p. 203.
- [76] H. Izumi, K. Machida, A. Shiomi, M. Iguchi, K. Noguchi, G.Y. Adachi, Chem. Mater. 9 (1997) 2759.
- [77] J. Ding, P.G. McCormick, R. Street, J. Magn. Magn. Mater. 124 (1993) L1.
- [78] H. Nakamura, S. Sugimoto, M. Okada, M. Homma, Mater. Chem. Phys. 32 (1992) 280.
- [79] Ch. Kuhrt, K. O'Donnell, M. Katter, J. Wecker, K. Schnitzke, L. Schultz, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 3316.
- [80] I. Kleinschroth, H. Kronmüller, Proceedings of the Ninth International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys, World Scientific, Singapore, 1996, p. 97.
- [81] T. Yoneyama, T. Yamamoto, T. Hikada, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 3197.
- [82] K. O'Donnell, J.M.D. Coey, J. Appl. Phys. 81 (1997) 6310.
- [83] T. Hidaka, T. Yamamoto, H. Nakamura, A. Fukuno, J. Appl. Phys. 83 (1998) 6917.
- [84] S. Sakaruda, A. Tsutai, T. Hirai, Y. Yanagida, M. Sahashi, S. Abe, T. Kaneko, J. Appl. Phys. 79 (1996) 4611.
- [85] J. Yang, B. Cui, B. Cheng, W. Mao, Y.-C. Yang, S. Ge, J. Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998) 282.
- [86] L. Schultz, K. Schnitzke, J. Wecker, M. Katter, C. Kuhrt, J. Appl. Phys. 70 (1991) 6339.
- [87] J. Yang, M. Qu, Z. Altounian, J. Appl. Phys. 79 (1996) 5519.
- [88] L. Schultz, J. Wecker, Mater. Sci. Eng. 99 (1988) 127.
- [89] F. M. Yang, B. Nasunjilegal, J.-L. Wang, H.-Y. Pan, W.-D. Qing, R.-W. Zhao, B.-P. Hu, Y.-Z. Wang, G.-C. Liu, H.-S. Li, J.M. Cadogan, J. Appl. Phys. 76 (1994) 1971.
- [90] J.M. Cadogan, H.-S. Li, A. Margarian, J.B. Dunlop, D.H. Ryan, S.J. Collocott, R.L. Davis, J. Appl. Phys. 76 (1994) 6138.

- [91] S.J. Collocott, R.K. Day, J.B. Dunlop, R.L. Davis, Proc. of the 7th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys, Canberra, 1992, p. 437.
- [92] X.-F. Han, F.-M. Yang, Q.-S. Li, M.-C. Zhang, S.-Z. Zhou, J. Phys.: Condens. Matter 10 (1998) 151.
- [93] K. Koyama, H. Fujii, S. Suzuki, J. Magn. Magn. Mater. 161 (1996) 118.
- [94] S. Wirth, M. Wolf, A. Margarian, K.-H. Müller, Proceedings of the Ninth International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys, World Scientific, Singapore, 1996, p. 399.
- [95] Z. Hu, W.B. Yelon, O. Kalogirou, V. Psycharis, J. Appl. Phys. 80 (1996) 2955.
- [96] E. de , Morais, Dissertação de Doutorado, IFGW – Unicamp, 1999.
- [97] C. Murray, N Dempsey and J. M. D. Coey, J. All. Comp. 215(1994) 345 – 347.
- [98] J. Henry, “Electroless (Autocatalytic, Chemical) plating”, 59th guide And Directory ISSUE’91, Published By Metals and Plastics Publications, Inc. 1991.
- [99] H. Ishikawa, K. Oguro, A. kato, H. Suzuki, E. Ishii, J. Less-Common Met. 107, 105 (1985).
- [100] H. L. Pinkerton, “Electroplating Engineering Handbook”, Fourth Edition, Edited by L. J. Durney, Van Nostrand Reinholds, 1984.
- [101] R. M. V. Assumpção e T. Morita, “Manual de soluções, Reagentes e Solventes (Padronização-Preparação-Purificação”, Editora da USP 1990.
- [102] L. I. Ivanov, A P. Komissarov, N. A. Machlin, V. A. Poliakov, Vacuum, v. 43, n. 10, p. 955-9, 1992.
- [103] P. W. Hatto, Vacuum, v. 36, n.1-3, p. 67-9, 1986.
- [104] K. Upadhy, T. C. Tiearney, JOM, v. 41, n. 6, p. 6-10, 1989.
- [105] S. Veprek, “Materials Design by Means of Discharge Plasmas In: Cocke, D. L., Clearfield, A, ed. Design of New Materials, New York, Plenum Press, p. 135-67, 1987.
- [106] C. J. Alves, Tese de Doutorado, DEMA-UFSCar, 1995.
- [107] R. Grün, H. J. Günther, Materials Science and Engineering, v. A140, p. 435-41, 1989.
- [108] B. Edenhofer, Heat Treatment of Metals, v. 1, part. 1, p. 23-8, 1974.
- [109] A S. W. Kurney, R. M. Moran, “Nitriding of Steels - On Review. In: Gupton, P. S., ed. The Heat Treating Source Book”, Metals Park, ASM, p. 127-33, 1986.
- [110] M. Hudis, J. of Appl. Phys., v. 44, n. 4, p. 1489-96, 1973.
- [111] G. G. Tibbetts, J. of Appl. Phys., v. 45, n. 11, p. 5072-3, 1974.